

**Rekonstruktion tausendjähriger aerosolchemischer
Eiskernzeitreihen aus Nordostgrönland: Quantifizierung
zeitlicher Veränderungen in Atmosphärenzirkulation,
Emission und Deposition**

**Reconstruction of millennial aerosol-chemical ice core
records from the northeast Greenland: Quantification of
temporal changes in atmospheric circulation, emission and
deposition**

Birgit Mieding

**Ber. Polarforsch. Meeresforsch. 513 (2005)
ISSN 1618 - 3193**

Birgit Mieding
Stiftung Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung Bremerhaven
Columbusstraße
D-27515 Bremerhaven

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Doktorarbeit, die 2004 dem Fachbereich Geowissenschaften der Universität Bremen vorgelegt wurde. Die Arbeit ist in elektronischer Form unter <http://www.suub.uni-bremen.de> verfügbar.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	5 -
Abstract	7 -
1 Einleitung	9 -
2 Grundlagen	13 -
2.2 Variationen in Klima und Zirkulation der arktischen Atmosphäre.....	13 -
2.2.1 Polarfront	13 -
2.2.2 Großskalige Zirkulationsmuster.....	14 -
2.2.3 Trajektorienstudien für Zentralgrönland	17 -
2.2.4 Sturmaktivität.....	19 -
2.2.5 Die Nordatlantische und Arktische Oszillation	19 -
3 Methodik	25 -
3.1 Probennahme	25 -
3.2 Aliquotierung und Probendekontamination	26 -
3.3 Ionenchromatographische Analyse	27 -
3.3.1 Grundlagen.....	27 -
3.3.2 Anionenanalyse.....	30 -
3.3.3 Kationenanalyse.....	32 -
3.3.4 Messgenauigkeit.....	33 -
3.4 Datierung	42 -

4 Variationen der chemischen Eiskonzentrationen	- 45 -
4.1 Saisonale Variation der Firnkonzentration	- 45 -
4.1.1 Sulfat	- 45 -
4.1.2 Methansulfonat	- 48 -
4.1.3 Nitrat	- 48 -
4.1.4 Seesalz	- 48 -
4.1.5 Mineralstaub.....	- 49 -
4.1.6 Ammonium und Ameisensäure.....	- 49 -
4.1.7 Akkumulation/Niederschlagsrate	- 50 -
4.2 Langzeitvariation	- 52 -
4.2.1 Sulfat	- 52 -
4.2.2 MSA	- 53 -
4.2.3 Nitrat.....	- 54 -
4.2.4 Komponenten für Waldbrandereignisse	- 56 -
4.2.5 Mineralstaub	- 56 -
4.2.6 Seesalzkomponenten	- 58 -
5 Saisonale Depositionsvariation.....	- 60 -
5.1 Einfluss der saisonalen Depositionsvariation auf die jährliche Schneekonzentration	- 60 -
5.2 Depositionsvariation über die letzten 1000 Jahre	- 63 -
5.3 Resümee.....	- 65 -

6 Seesalzantransport auf das nordostgrönländische Eisschild verknüpft mit Sturmaktivität und Klimavariationen im Nordatlantik	66 -
6.1 Regionale Repräsentativität von Konzentrationszeitreihen.....	67 -
6.2 Interannuale Variabilität	68 -
6.3 Dekadische Variabilität über die letzten 120 Jahre	77 -
6.3.1 Dekadische Variabilität über die letzten 50 Jahre (NCEP/ NCAR) Reanalyse Daten.....	78 -
6.3.2 Bodenluftdruckanomalien für die Zeitbereiche mit positiven und negativen Seesalzanomalien über die letzten 120 Jahre	81 -
6.3.3 Oberflächentemperaturanomalien für die Zeitbereiche mit positiven und negativen Seesalzanomalien über die letzten 120 Jahre	85 -
6.4 Resümee.....	90 -
6.5 Multidekadische Variation (50-70) Jahren.....	91 -
7 Schlussfolgerung und Ausblick	96 -
Literaturverzeichnis	-99-
Abbildungsverzeichnis.....	-105-
Tabellenverzeichnis	- 108-
IC-Analysebedingungen	- 109-
Daten	-113-
Dank	-119

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Rekonstruktion glaziochemischer Zeitreihen über das letzte Millennium anhand des nordostgrönländischen Eiskerns B20. Diese Zeitreihen sollten in Bezug auf zeitliche Veränderungen atmosphärischer Zirkulationsmuster und der Spurenstoffemissionen untersucht werden. Besonderes Augenmerk sollte dabei auf den Einfluss der saisonalen Variation der Deposition auf inter- und multiannuale Änderungen der Spurenstoffkonzentrationen gelegt werden.

Zu diesem Zweck wurde anhand eines ausgesuchten Bohrkernes das Firn-Eis-Material ionenchromatographisch auf den Gehalt an Seesalz (Na^+ und Cl^-), Mineralstaub (Ca^{2+}), Mineralsäuren wie NO_3^- und SO_4^{2-} sowie biogenen Verbindungen wie Methansulfonsäure (MSA), Ameisensäure (CH_3COO^-), Oxalsäure ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) und biogenen Stickstoff (NH_4^+) hin untersucht. Insbesondere für die Bestimmung extrem niedriger Konzentrationen ausgewählter organischer Säuren wurden dazu in der Glaziologie des Alfred-Wegener-Institutes neue ionenchromatographische Meßmethoden etabliert und die Dekontaminationsroutinen erweitert. Aufbauend auf diesen und bereits vorhandenen hochaufgelösten chemischen Durchflussanalysen konnte der Kern B20 in dieser Arbeit über die letzten 50 Jahren mit einem absoluten Fehler von ± 1 Jahr, von 1950 bis 1600 ± 3 Jahren und vor 1600 ± 5 Jahren stratigraphisch datiert werden.

Die Untersuchung des Einflusses der saisonalen Deposition auf die chemischen Spurenstoffe zeigt, dass nur ca. 10 % der interannualen als auch langfristigen Variabilität der chemischen Spurenstoffe über die letzten 1000 Jahre durch Änderungen in der (saisonalen) Niederschlagsrate (Akkumulation) erklärt werden können. Die dominanten Parameter, welche die interannualen und langfristigen Spurenstoffkonzentrationen im Eis beeinflussen, sind die Aerosolkonzentrationen in der Luft. Die jährlichen Sulfat-, Seesalz- und Mineralstaub-Konzentrationen werden dabei vor allem durch die Konzentrationen in der Winter- und Frühjahrszeit beeinflusst, die 60-70 % der interannualen Variabilität erklären.

Die erstmalig in nordostgrönländischem Eis gemessene Ameisensäure und die Spurenstoffkomponente Ammonium waren über die letzten 1000 Jahre durch singuläre Konzentrationsereignisse geprägt. Besonders im Zeitbereich von 1200 bis 1400, während der mittelalterlichen Warmzeit, traten diese singulären Konzentrationsereignisse gehäuft auf und weisen auf eine Zunahme von Waldbränden in höheren Breiten hin.

Eine systematische Untersuchung des Potentials chemischer Firnparameter aus Nordostgrönland zur Archivierung zeitlicher Variationen in atmosphärischen Zirkulationsmustern zeigte, dass insbesondere die Seesalzkomponenten geeignet sind, um großskalige Zirkulationsmuster zu rekonstruieren. Sowohl auf der interannualen als auch auf der dekadischen Zeitskala waren hohe Seesalzkonzentrationen verknüpft mit verringertem Luftdruck und erhöhter Sturmaktivität bzw. Änderungen der Sturmbahnen im Nordatlantik, welche durch die Phasen der Nordatlantischen Oszillation moduliert wurden. Besonders die ermittelten tieferen Druckanomalien im isländischen Raum während der positiven NAO-Phase führten zu höherer Sturmaktivität im Nordostatlantik und an der Ostküste von Grönland. In den Jahren mit niedrigen Seesalzkonzentrationen wurden Druckanomalien ermittelt, die der negativen NAO-Phase entsprechen und in Verbindung mit geringerer Sturmaktivität im Nordatlantik stehen. Die um 60 % höheren Na^+ -Konzentrationen während des 19. Jahrhunderts können somit mit erhöhter Sturmaktivität im Nordatlantik in Zusammenhang gebracht werden, welche mit den positiven Phasen der Nordatlantischen Oszillation verknüpft sind. Dagegen erscheint die Mittelalterliche Warmzeit als eine Periode die durch geringere Sturmaktivität gekennzeichnet ist.

Auf multidekadischer Zeitskala wurde über die letzten 120 Jahre eine negative Korrelation von -0.5 zwischen den dreijährig gemittelten Seesalzanomalien und dreijährig gemittelten Oberflächentemperaturen im gesamten Nordatlantik berechnet. Dieses Ergebnis lässt auf eine multidekadische Rückkopplung zwischen der Oberflächentemperatur im Nordatlantik (SST) und der atmosphärischen Zirkulation schließen.

Im Zeitbereich von 1700 bis 1990 konnte im Seesalz-Langzeitrekord wie auch in anderen Klima-Proxyparametern eine signifikante Periodizität von 50 bis 70 Jahren ermittelt werden, die somit eine natürliche dekadische Klimavariabilität in der Nordhemisphäre über die letzten 300 Jahre widerspiegelt und die möglicherweise mit Änderungen der Tiefenwasserbildung im Nordatlantik verknüpft ist.

Abstract

The main goal of this study was to reconstruct glacio-chemical time series over the last millennium from an ice core (B20) in northeast Greenland. The principal objective was the quantification of temporal variations of those time series and their relationship to changes in atmospheric circulation patterns and aerosol emissions over the late Holocene. Additionally, the influence of seasonal variations in aerosol deposition on the inter- and multiannual variability in aerosol concentrations has been investigated.

To this, end time dependent changes in ion concentrations for sea-salt (Na^+ and Cl^-), dust (Ca^{2+}), mineral-acids (NO_3^- and SO_4^{2-}), as well as biogenic ion species like methansulfonate (MSA), formic acid (CH_3COO^-), oxalic acid ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) and ammonium (NH_4^+) were determined on continuous ice core samples. For these purposes, new ion chromatographic methods were established in the Glaciology department of the Alfred-Wegener-Institute in the Glaciology using improved decontamination routines.

The ice core has been dated with an accuracy better than ± 1 year over the last 50 years, ± 3 year over the last 400 years and ± 5 years for the oldest part, using a combination of identification of volcanic horizons in the sulphate record together with annual layer counting in high-resolution ice core chemistry measurements.

The investigation of the influence of seasonal variations on aerosol deposition shows that only 10 % of the variance in the interannual and long term changes in chemical snow concentrations over the last 1000 year can be explained by the variation in the seasonal distribution of snow accumulation. The most important parameter affecting the interannual and long term variability in snow concentrations are the aerosol concentrations in the air. Here, annual sulphate, sea-salt and dust concentrations are mainly influenced by the wintertime air masses, which explains 60-70 % of the variance in the ice core.

Using the 1000-year ion chemistry records, the history of changes in atmospheric aerosol concentration in northern Greenland could be reconstructed. Most noteworthy, a long-term record of formic acid was measured for the first time in an ice core from northeast Greenland. Formic acid together with ammonium was shown to be present in singular concentrations events over the last 1000 years, particularly over the time period 1200 to 1400. These singular concentration events are most likely associated with large forest fires occurring in the boreal zone.

A systematic upscaling study using meteorological data indicates that the sea salt record from the ice cores provides a reliable archive of temporal variations in atmospheric circulation based on the coherent interannual variability from three ice cores in North Greenland. Higher sea salt concentrations are related on both interannual and decadal timescales to atmospheric low pressure anomalies combined with higher storm activity in the North Atlantic and connected to the positive phase of the North Atlantic Oscillation (NAO). Specifically, the lower atmospheric pressure anomalies in the Icelandic region lead to higher storm activity over the Northeast Atlantic and on the eastern part of Greenland. In contrast, lower sea salt concentrations are connected to lower storm activity in the North Atlantic together with a pressure field resembling the negative phase of the NAO. Thus, a 60 % increase during the nineteenth century can be attributed to higher storm activity in the North Atlantic region modulated by the positive phase of the NAO. In contrast, the medieval warm period appears to be a period characterised by weaker storm activity.

Correlation analysis of 3 year averaged sea salt data on with 3 year averaged SST data from the whole Atlantic region shows a significant negative correlation of -0.5 over the last 120 years. This result suggests a multidecadal oscillation in the coupled atmosphere-ocean system. Over the time span from 1700 to 1900, a significant multidecadal oscillation (50-70 year) in the sea salt record is observed. Similar oscillations are seen in other paleoclimatic reconstructions and suggest a natural climate variability over the last three hundred years which is probably related to variations in deep water formation in the North Atlantic.

1 Einleitung

Die klimatischen Bedingungen der Erde sowie ihrer Atmosphäre waren im Verlauf von Jahrtausenden immer wieder natürlichen Veränderungen unterschiedlicher Dauer und unterschiedlichen Ausmaßes unterworfen (Fischer, 1997). Unsere derzeitige Klimaphase, das Holozän (rezent-10 000 Jahre vor heute), zeichnet sich zwar durch außergewöhnliche Konstanz der Klimabedingungen aus, aber schon weniger starke Klimaschwankungen im Verlauf des Mittelalters wie die kleine Eiszeit (1500-1850) führten trotz der geringen Temperaturveränderungen von nur 1-2 ° C zu signifikanten Auswirkungen auf die Umwelt und die Bevölkerung.

Seit Beginn der Industrialisierung kam es durch die extensive Nutzung natürlicher Ressourcen durch den Menschen (Verbrauch fossiler Brennstoffe, extensiver Landbau, Biomasseverbrennung) in nur wenigen Jahrzehnten zu einem massiven Eingriff in die natürlichen atmosphärischen Spurenkreisläufe und den Energiehaushalt der Erde mit bisher nur teilweise bekannten Folgen für unsere Umwelt. Vor diesem Hintergrund erscheinen langfristige Änderungen atmosphärischer Zirkulationsregime von besonderer Bedeutung (Corti et al., 1999).

Effekte wie die teilweise Erwärmung der Arktis, die Abnahme der Meereisbedeckung in der Karasee oder Änderungen der Zirkulationsmuster im arktischen Ozean über die letzten drei Jahrzehnte sind eng verknüpft mit der positiven Phase der Arktischen Oszillation (AO) (Seereze et al., 2000). Ob diese Zunahme der Druckanomalien zwischen einem primären Zentrum über dem Arktischen Ozean und sekundärem Zentrum über dem Atlantik und Pazifik sich im Rahmen natürliche Klimavariabilitäten bewegen oder nach Shindell et al. (1999) anthropogen, z.B. durch Erhöhung der Treibhausgase, angetrieben werden, ist zur Zeit Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Um diese und andere rezente Klimaschwankungen mittels geeigneter Modelle abschätzen zu können, ist somit neben der detaillierten Rekonstruktion der anthropogenen Veränderungen die Kenntnis des ungestörten Zustands und seiner natürlichen Variabilität von großer Bedeutung. Verlässliche Klima- und atmosphärische Spurenstoffzeitreihen existieren für viele Regionen der Erde jedoch erst seit wenigen Jahren und können nur ein unvollständiges Bild liefern. Aus diesem Grunde sind natürliche Klima- und Spurenstoffarchive wie Baumringe, Korallen, See- und Meeressedimente sowie Eis von großer Bedeutung, um die natürliche Klimavariabilität und ihre zeitliche Änderung zu untersuchen.

Die Eiskerne der polaren Eiskappen stellen in diesen Zusammenhang einmalige Archive dar, da sie sowohl Informationen über Temperatur und Niederschlag als auch über die atmosphärische Gaszusammensetzung sowie die Konzentration

atmosphärischer Aerosole in sehr hoher zeitlicher, teilweise saisonaler Auflösung über mehrere hunderttausend Jahre hinweg speichern.

Grönländische Eiskerne nehmen in diesem Rahmen eine besondere Stellung ein: Einerseits bieten sie mit Temperaturen ganzjährig unter dem Gefrierpunkt optimale Voraussetzungen für die ungestörte Archivierung von Niederschlagsereignissen und deponierten Spurenstoffen bieten. Zum anderen archiviert das grönländische Inlandeis aufgrund seiner geographischen Lage den nordhemisphärischen Ferntransport anthropogen verschmutzter Luftmassen aus den Industrieländern in mittleren Breiten (Fischer et al., 1998b).

Um diese und andere Veränderungen von Klimavariabilitäten über die letzten 500-1000 Jahre zu untersuchen wurde im Rahmen der Nordgrönlandtraverse (NGT) des Alfred-Wegener-Instituts in den Jahren 1993-95 eine großräumige Feldstudie mit mehreren Bohrlokationen auf dem nordgrönländischen Inlandeis durchgeführt (Abbildung 1). Das Ziel der Traverse war die Untersuchung der räumlichen und zeitlichen Variationen der im Eiskern gespeicherten Klimaparameter wie Schneekumulation, Isotopengehalt und chemische Spurenstoffe.

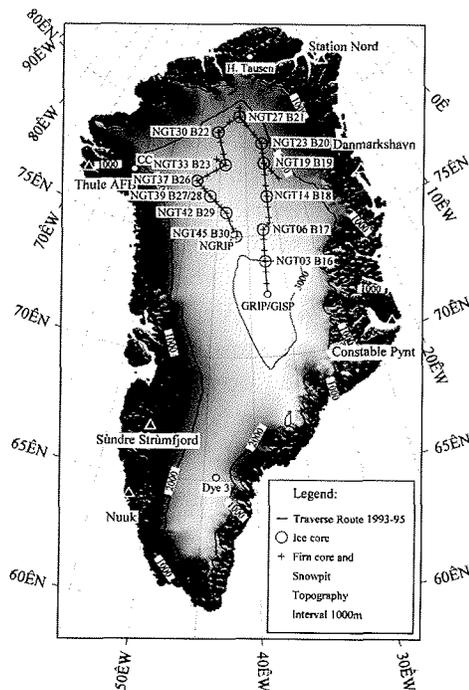


Abbildung 1: Routenverlauf der Nordgrönlandtraverse des AWI (1993-1995). Zusätzlich sind die Lokationen einiger Eiskerntiefbohrungen eingetragen. Der Abstand der Isolinien der Geländehöhen beträgt 1000 m.

Großräumige Studien nach Schwager et al. (2000) über die räumliche Verteilung klimatischer Firnparameter Nordgrönlands zeigten, dass das Untersuchungsgebiet (Nordgrönlandtraverse) klimatologisch durch äußerst niedrige Akkumulationsraten (93-180 mm Wasseräquivalent/Jahr) sowie durch niedrige Firntemperaturen (-33°C) charakterisiert ist. Die ermittelten Isotopen-Temperaturzeitreihen ($\delta^{18}\text{O}$) zeichneten sich durch hohe interannuale Variabilität aus und zeigten länger andauernde Kaltphasen im 14., 15., 17., und der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts, die mit der so genannten kleinen Eiszeit identifiziert werden.

Anthropogene Einflüsse im Firn lassen sich seit Beginn des 20. Jahrhunderts in Form starker Konzentrationsanstiege in Sulfat und Nitrat im gesamten Untersuchungsgebiet (östlicher Traverseabschnitt) nachweisen (Fischer et al., 1998a). Die Ergebnisse zeigten weiterhin die erwarteten saisonalen Schwankungen der chemischen Firnparameter, wobei für Seesalz und Sulfat ein Anstieg der Konzentrationsamplitude der mittleren Jahreskonzentration um Faktor drei nach Norden festgestellt werden konnte. Der geographische Anstieg wird, nach einem Modellansatz zur Deposition von Aerosolen, eindeutig von der lokalen Akkumulationsrate bestimmt (Fischer et al., 1998b). Nur Positionen im Nordosten Grönlands zeigten rezent darüber hinaus erhöhte Sulfatkonzentrationen, die auf den Antransport stark anthropogener verschmutzter Luftmassen aus dem arktischen Becken zurückgeführt werden können. Der Seesalz- und Mineralstaubgehalt im Firn wird hingegen von Variationen der Luftkonzentration mit der Höhe bzw. der geographischen Breite dominiert.

Aufbauend auf den genannten Arbeiten zur raumzeitlichen Variation klimatischer und luftchemischer Parameter soll im Rahmen dieser Arbeit anhand eines ausgesuchten Bohrkernes (B20) die saisonale Inputfunktion von Niederschlag und Spurenstoffen und deren zeitliche Variabilität erarbeitet werden. Dazu wurde das Firn-Eis Material ionenchromatographisch auf den Gehalt an Seesalz (Na^+ und Cl^-), Mineralstaub (Ca^{2+}), Mineralsäuren wie NO_3^- und SO_4^{2-} sowie biogene Verbindungen wie Methansulfonsäure (MSA), Ameisensäure (CH_3COO^-) und Oxalsäure ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) hin untersucht. Um die extrem niedrigen Ionenkonzentrationen bestimmen zu können, wurden in der Glaziologie des Alfred-Wegner-Institutes neue ionenchromatographische Messmethoden etabliert und die Dekontaminationsroutinen erweitert.

Die Interpretation der Daten überdeckt im Wesentlichen vier Hauptfelder, die aufeinander aufbauen:

1 Die Messung saisonaler und zeitlicher Variationen chemischer Firnparameter, die den Eintrag von Aerosolen und reaktiven Spurengasen in den Firn charakterisieren. Neben der saisonalen Variation dieser Parameter soll insbesondere die Zeitreihe um 1000 Jahre erweitert werden.

2 Aufbauend auf den Ergebnissen soll der Einfluss der Variation der Akkumulationsrate auf die saisonalen und langfristigen chemischen Firnparameter ermittelt werden.

3 Auf Basis dieser Ergebnisse soll das Potential von Spurenstoffzeitreihen für die Rekonstruktion von zeitlichen Variationen in Klima und Atmosphärenzirkulation geprüft werden, indem die regionale Repräsentativität der Eiskern-Records für verschiedene Punkte in Nordostgrönland ermittelt wird und die Records mit räumlich aufgelösten meteorologischen Daten verglichen werden. Zu diesem Zweck werden sowohl saisonale als auch langfristige instrumentelle meteorologische Daten, die eine Zeitspanne von ca. 120 Jahren überdecken, in die Betrachtung einbezogen.

4 Anhand der identifizierten Transportmuster bzw. klimatischen Veränderungen sollen 1000-jährige Spurenstoffzeitreihen rekonstruiert werden, die den Einfluss von Klima und Zirkulation auf die Schneechemie in diesen Zeitbereich dokumentieren. Ein Vergleich mit anderen Zeitreihen schließlich soll Aussagen über die Sensitivität nordostgrönländischer Eiskern-Records in der Archivierung von zeitlichen Klimavariationen bzw. Zirkulationsmuster ermöglichen

2 Grundlagen

2.2 Variationen in Klima und Zirkulation der arktischen Atmosphäre

Eine Kernaufgabe dieser Arbeit war die Identifizierung relevanter Antransportmuster der Aerosoltracer nach Grönland. Zum Verständnis wird im folgenden Abschnitt ein Überblick über die für die atmosphärische Dynamik der Arktis relevanten Prozesse gegeben. So werden im Abschnitt „Fronten und atmosphärische Zirkulation“ die Prozesse beschrieben, die im Wesentlichen für den Antransport von Aerosolen von mittleren zu höheren Breiten verantwortlich sind. Darauf folgt eine Erläuterung der zyklonischen Aktivität um Grönland und welche Bedeutung diese für Niederschlagsereignisse auf dem grönländischen Eisschild hat.

2.2.1 Polarfront

Auf einer globalen Skala betrachtet hat die unterschiedliche Wärmebilanz zwischen tropischen und polaren Breiten eine zonale Ausgleichsbewegung zur Folge, d.h. einen Luftmassentransport zwischen Äquator und den Polargebieten (Przybylak, 2003). Hierbei stoßen unterschiedliche Luftmassen aufeinander und werden durch Fronten getrennt. Die Polarfront ist für die mittleren und hohen Breiten von besonderer Bedeutung, sie trennt die so genannte kalte Polarluft von der warmen Luft aus gemäßigten Breiten (Kurz, 1990). Jede dieser Luftmassen kann auf einer Zeitskala von einem oder zwei Monaten als gut durchmischt angenommen werden. Ihr Gehalt an chemischen Spurenstoffen ist jedoch aufgrund der Lebensdauer der Aerosole von nur wenigen Tagen und des durch die Polarfront begrenzten meridionalen Austausches unterschiedlich. Die eingebrachten Aerosole, sofern sie sich in der Troposphäre befinden, sind geographisch auf der Seite der Front lokalisiert, auf welcher auch die zugehörigen Quellgebiete zu finden sind. Dies ist insbesondere in Bezug auf anthropogen verschmutzte Luftmassen von großer Bedeutung. Diese können im Winter durch die in Abbildung 2.1 dargestellte Verschiebung der polaren Front zusammen mit erhöhter Zyklonenaktivität effizient aus mittleren Breiten in das arktische Becken eingebracht werden. So zeigen z.B. Aerosolmessungen nach Heidam et al. (1999) an arktischen Messstellen um bis zu zwei Größenordnungen erhöhte Sulfatkonzentrationen in den Frühjahrsmonaten, die einerseits durch die Verschiebung der polaren Front in den Winter und Frühjahrsmonaten zurückgeführt werden kann. Andererseits wird Schwefeldioxid

erst am Ende der Polarnacht effizient zu Sulfat oxidiert und verursacht dann stark erhöhte Sulfatkonzentrationen in der Atmosphäre. Somit ist die Position der Polarfront für die saisonalen Variationen der Spurenstoffe als auch für den Transport des Wasserdampfes, der auf dem grönländischen Eisschild deponiert wird, zu großen Teilen verantwortlich.

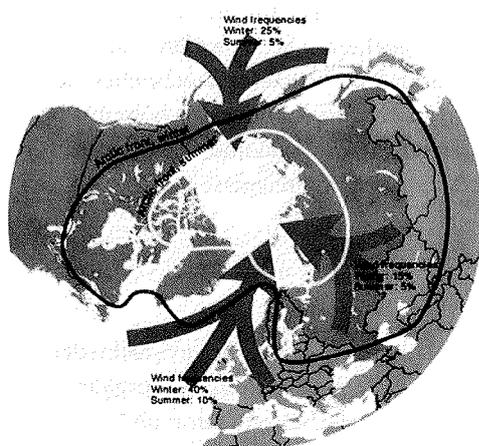


Abbildung 2.1: Geographischer Verlauf der polaren Front im Juli und Januar sowie die Häufigkeit der vorherrschenden Windrichtung im Winter und Sommer. Die Abbildung wurde von Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP) unter deren Internetseite www.amap.no zur Verfügung gestellt.

2.2.2 Großskalige Zirkulationsmuster

Im Folgenden werden die großskaligen atmosphärischen Zirkulationsmuster in der Arktis vorgestellt. Da die Luftmassen wesentlich durch die Bodentopographie beeinflusst werden, werden sowohl die gemittelten Druckdaten in der freien Troposphäre (geopotentielle Höhe auf dem 500hPa-Niveau) als auch in Bodennähe (Bodenluftdruck-SLP) über die letzten 40 Jahre dargestellt.

In der Arktis ist das dominante atmosphärische Zirkulationsmuster in der mittleren und oberen Troposphäre (3-10 km) eine intensive westliche Strömung bedingt durch den subtropischen Hochdruckgürtel und den relativ kalten, polaren bis subpolaren Luftmassen, in denen tiefer Druck vorherrscht (Serreze, 2003). Diese dominierende westliche Strömung zeigt allerdings erhebliche zeitliche Variationen. Während der Winterzeit ist das Zirkulationsmuster asymmetrisch ausgebildet und die niedrigsten Luftdruckdaten werden über Nordkanada ermittelt (siehe auch Abbildung 2.2 a). Im Sommer dagegen (Abbildung 2.2 b) ist die westliche Strömung schwächer und symmetrischer ausgebildet.

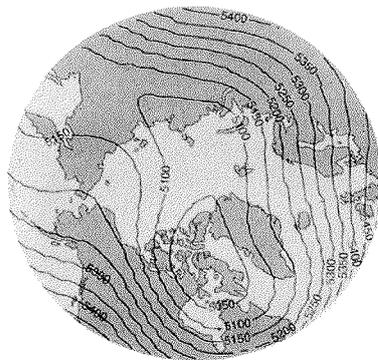


Abbildung 2.2 a) : Mittlere Höhe der 500 hPa Fläche im Januar von 1960 bis 1999 in der mittleren Troposphäre. Abbildung modifiziert nach Serreze (2003).

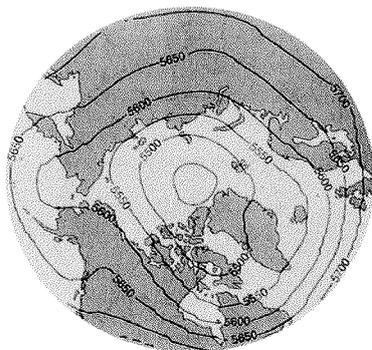


Abbildung 2.2 b) Mittlere Höhe der 500 hPa Fläche im Juni von 1960 bis 1999 in der mittleren Troposphäre. Abbildung modifiziert nach Serreze (2003).

Das mittlere Bodenluftdruckfeld im Winter (Abbildung 2.3 a) zeigt im Gegensatz zu der mittleren und oberen Troposphäre für den Winter einen tieferen Luftdruck im Bereich des Nordatlantiks und des Nordpazifiks, wobei südwestlich von Island im Mittel der tiefste Luftdruck (unter 1000 hPa) vorzufinden ist. Des Weiteren sind Tiefdruckgebiete häufig über der Baffin Bay sowie über Skandinavien und der Karasee zu finden (Serreze et al., 1993). Diese Tiefdruckgebiete stehen im Zusammenhang mit Wärmeaustauschprozessen zwischen der Atmosphäre und dem vergleichsweise warmen Ozean im Winter (Serreze, 2003).

Hoher Luftdruck mit über 1010 hPa tritt im Winter über Sibirien dem arktischen Ozean und über Zentralgrönland als eine Folge der starken Strahlungsverluste der schneebedeckten Oberfläche auf (Dorn, 2002).

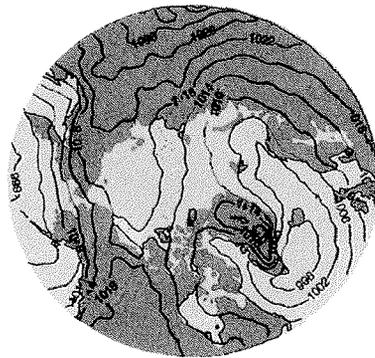


Abbildung 2.2 a): Gemittelte Bodenluftdruckdaten (SLP) im Januar von 1960 bis 1999. Abbildungen modifiziert nach Serreze (2003).

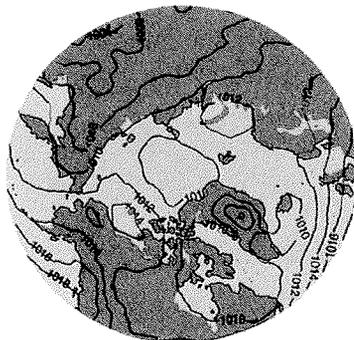


Abbildung 2.2 b): Gemittelte Bodenluftdruckdaten (SLP) im Juni von 1960 bis 1999. Abbildungen modifiziert nach Serreze (2003).

Eine ganz andere Luftdruckverteilung zeigt der Sommer (Abbildung 2.2 b). Die Luftdruckgegensätze sind dann in der gesamten Arktis niedriger als 5 hPa, verglichen mit 20 hPa im Winter (Dorn, 2002). Den höchsten mittleren Luftdruck findet man im Sommer im Norden Grönlands und über der Beaufort-See. Niedrige Luftdrücke treten zwar wiederum über dem Nordatlantik im Bereich Islands auf, doch auch über dem Süden Sibiriens herrscht im Sommer mit zum Teil unter 1008 hPa verhältnismäßig niedriger Luftdruck vor (Dorn, 2002). Da die mittleren Luftdruckgradienten im arktischen Sommer deutlich schwächer als im arktischen Winter sind, ist auch die großräumige Zirkulation der arktischen Atmosphäre im Sommer schwächer als im Winter.

Zusammenfassend folgt, dass das grönländische Eisschild im Winter im wesentlichen durch den westlich zirkulierenden Strom in der freien Troposphäre sowie durch atlantische Tiefdruckgebiete beeinflusst wird. Im Sommer ist sowohl der Einfluss der atlantischen Tiefdruckgebiete als auch die großräumige Zirkulation schwächer ausgeprägt. Eine genauere Information kann aus der Analyse von Trajektorien wie auch durch detaillierte Studien der Sturmwellen um Grönland erhalten werden.

2.2.3 Trajektorienstudien für Zentralgrönland

Hierbei handelt es sich um Berechnungen, die auf Analysen von synoptischen Daten bezüglich des 500-mbar-Niveaus basieren (Kahl et al., 1997). Die Dauer des Spurenstofftransportes zwischen Quelle und Depositionsort kann unter Berücksichtigung der zu erwartenden Lebensdauer der Partikel in der Atmosphäre mit bis zu 10 Tagen abgeschätzt werden. Die abgebildeten Haupttransportwege stellen die Winter- als auch Sommermonate für das Zeitintervall von 1946-1989 dar.

Während der Winterzeit verlaufen alle Hauptantransportrouten in West-Ost Richtung und weisen auf die vorherrschende westliche Zirkulation in der mittleren Troposphäre auf der geopotentiellen Höhe 500 (z500) hin (Abbildung 2.4a).

Die nach Osten ziehenden Luftmassen haben ihren Ursprung im östlichen Russland (EAz), im westlichen Sibirien und Europa (WA/Ez) und in Nordkanada (NAz). Die einzelnen Transportrouten im Winter unterscheiden sich im Wesentlichen durch ihre Antransportgeschwindigkeiten. So wurden bei der westasiatischen und europäischen Route (WA/Ez) die höchsten Transportgeschwindigkeiten ermittelt mit einer mittleren Geschwindigkeit von 13.1 m/s und einer Transportlänge von 4000 km. In Vergleich dazu beträgt die mittlere Transportgeschwindigkeit auf der Nordamerikaroute (NAz) nur 4.6 m s⁻¹.

Die Hauptantransportrouten im Sommer (Abbildung 2.4 c) unterscheiden sich durch ihre Länge, bedingt durch geringere Windgeschwindigkeiten und durch Positionsänderungen der Polarfront (Kahl et al., 1997).

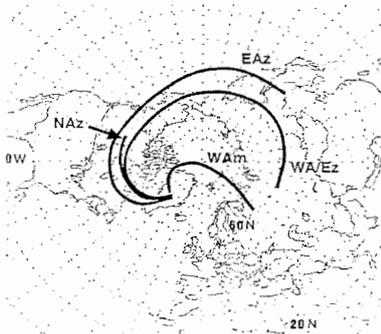


Abbildung 2.4 a) Winter-Trajektorien für Zentralgrönland auf der geopotentiellen Höhe 500 von 1946 bis 1989. Die Hauptantransportrouten verlaufen in West-Ost Richtung und haben ihren Ursprung im östlichen Russland (EAz), im westlichen Sibirien und Europa (WA/Ez) und in Nordkanada (NAz) (Kahl et al., 1997).

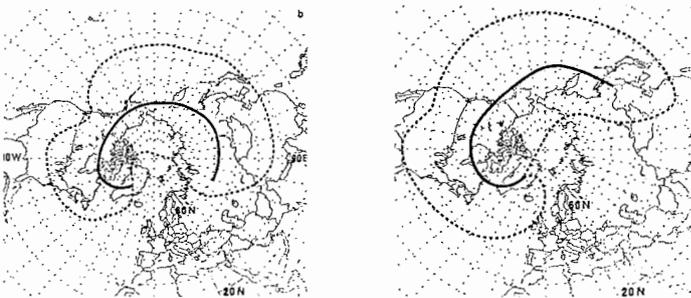


Abbildung 2.4 b) Quellgebiete für ausgesuchte Trajektorien in der Winterzeit auf der geopotentiellen Höhe 500. Die Hauptantransportrouten werden durch die schwarzen Linien und deren zugehörigen Quellgebiete durch die gepunkteten Linien dargestellt (Kahl et al., 1997).

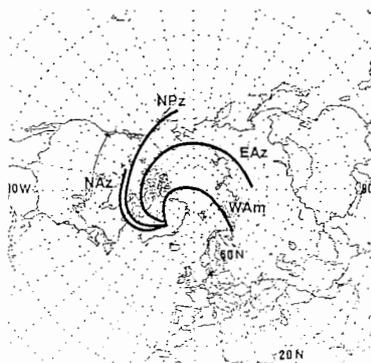


Abbildung 2.4 c) Sommer-Trajektorien für Zentralgrönland auf der geopotentiellen Höhe 500 von 1946 bis 1989. Die Hauptantransportrouten unterscheiden sich in Gegensatz zum Winter in ihrer Länge, bedingt durch geringere Windgeschwindigkeiten und durch Positionsänderung der Polarfront (Kahl et al., 1997).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass während der Winterzeit 67 % aller Trajektorien ihren Ursprung in Asien oder Europa haben. Im Sommer dagegen stammen nur 20 % aller Trajektorien aus dieser Region, bedingt durch geringere Windgeschwindigkeiten. Die Hauptantransportrouten haben während der Sommerzeit ihren Ursprung zu 46 % in Nordkanada und zu 23 % aus dem Nordpazifik. Sowohl bei den Sommer- als auch bei den Wintertrajektorien wurde kein Verlauf in südöstlicher Richtung ermittelt, so dass ein Antransport von Aerosolen aus Afrika unwahrscheinlich ist.

2.2.4 Sturmaktivität

Neben den in den vorherigen Abschnitten dargestellten großskaligen Zirkulationsmustern und Fronten, die wesentlich für den Antransport von Aerosolen und reaktiven Spurengasen nach Grönland verantwortlich sind, limitiert die vorherrschende Inversionsschicht über dem Eisschild lokal den Vertikaltransport und somit das Nachführen von freien Aerosolen aus der Troposphäre entscheidend (Jaffrezo et al., 1995). Die mittlere Inversionsstärke über dem Eisschild ist im Winter am größten und erstreckt sich vertikal über mehrere 100 m. Sturmereignisse, die große Mengen an Niederschlag und Spurenstoffen herantransportieren, zerstören vorübergehend die Temperaturinversion und gewährleisten den Austausch mit der Atmosphäre. Darüber hinaus ist die Sturmaktivität direkt verknüpft mit Niederschlagsereignissen über Grönland (Chen et al., 1997).

Auch Ergebnisse von Dethloff et al. (2002), zeigen mit einem hoch aufgelösten Regionalmodell für Grönland, dass die räumliche Verteilung der Niederschlagsrate und die jährliche Niederschlagsvariabilität über Grönland im Wesentlichen durch zyklonische Aktivität und deren Zugbahnen um Grönland herum erklärt werden kann.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Anzahl der saisonal auftretenden Zyklone über die letzten 40 Jahre in der Arktis (Serreze, 2003). In Übereinstimmung mit den Bodenluftdruckfeldern treten die zyklonischen Aktivitäten besonders im Winter über dem atlantischen Bereich der Arktis auf (Abbildung 2.5a), wobei das Islandtief ein Teil der Hauptzugbahn der westatlantischen Zyklone ist, welche sich ausgehend von der Ostküste Grönlands bis hin zur Karasee erstrecken.

Das vielfache Auftreten zyklonaler Systeme über der Baffin Bay wird durch Sturmzellen verursacht, die durch die Davidstraße und aus Kanada in diese Region gelangen. Hierzu sind nach Chen et al. (1997) auch die Tiefdruckgebiete zu zählen, welche während des Vorhandenseins starker mittelatlantischer blockierender Antizyklone gezwungen werden, ihren Weg westlich von Grönland zu nehmen.

In der Sommerzeit ist die Sturmaktivität allgemein über dem Atlantik geringer, aber es kommt zu einer Frequenzsteigerung über Land (Abbildung 2.5 b). Die Sommerzyklone entstehen bevorzugt über Ost- und Zentraleuropa sowie Alaska und ziehen in südöstlicher Richtung (Serreze, 2003).



Abbildung 2.5 a): Anzahl der gemittelten extratropischen Sturmzellen im Januar von 1960-1999. Die Resultate basieren auf einem automatisierten „Sturm-Algorithmus“ angewandt auf 6 stündliche Bodenluftdruckfelder in NCEP/NCAR Reanalyse Daten. Abbildungen modifiziert nach Serreze (2003).

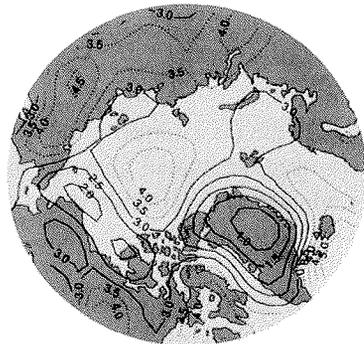


Abbildung 2.5 b): Anzahl der gemittelten extratropischen Sturmzellen im Juni von 1960-1999. Die Resultate basieren auf einem automatisierten „Sturm-Algorithmus“ angewandt auf 6 stündliche Bodenluftdruckfelder in NCEP/NCAR Reanalyse Daten. Abbildungen modifiziert nach Serreze (2003).

Für Grönland lassen sich fünf typische zyklonische Zugbahnen identifizieren, die in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt sind (Chen et al., 1997). Wie aus der Abbildung zu erkennen ist, bewegen sich die Tiefdruckgebiete überwiegend aus südlichen bis westlichen Richtungen auf Grönland zu bzw. um Grönland herum. Entsprechend ihrer unterschiedlichen Transportwege beeinflussen die Tiefdruckgebiete die Niederschlagsbildung in verschiedenen Regionen des Eisschildes. So stellt die Zugbahn A den Zustand während eines ausgeprägten Island-Tiefs dar und führt nach Dethloff et al. (2002) zu einer Erniedrigung der Akkumulationsrate für West und Zentralgrönland. Die Zugbahn B erstreckt sich über die Labradorsee an der Westküste Grönlands entlang in die Baffin Bay und führt zu höherer Akkumulationsrate in Westgrönland. Das vielfache Auftreten zyklonaler Systeme über der Baffin Bay wird durch die Zugbahn D verdeutlicht und ist nach Chen et al. (1997) für die Niederschlagsbildung in Nordwestgrönland verantwortlich.

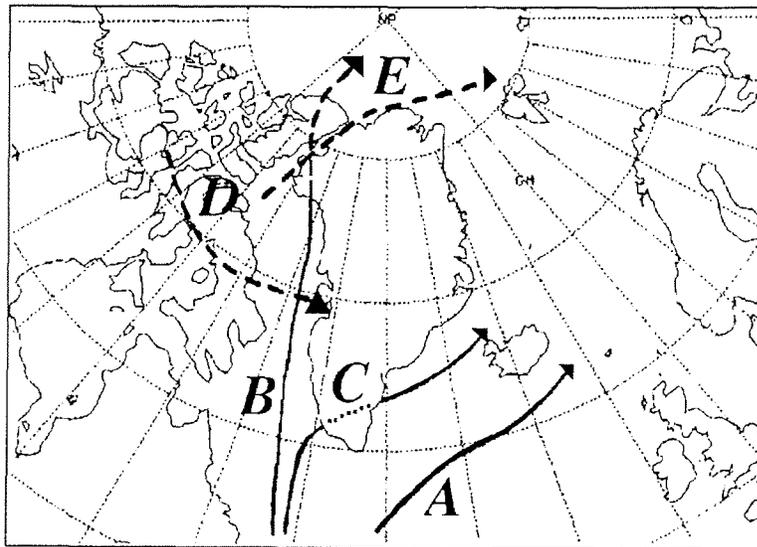


Abbildung 2.6 Zugbahnen der Stürme vor Grönland. Dargestellt sind die primären (durchgezogene Linie) sowie die sekundären Zugbahnen (gestrichelte Linie) Chen et al. (1997).

Polar Lows

Mit Einführung der Satellitentechnik wurden neben den synoptischen Zyklonen, die üblicherweise eine Lebensdauer von 1 bis 10 Tagen haben, zusätzlich mesoskalige Zyklone (Abbildung 2.7) beobachtet, deren Windgeschwindigkeiten am Boden Hurricanstärke erreichen können (Serreze, 2003). Die mesoskaligen Zyklone haben einen Durchmesser zwischen 100-500 km, ihre Lebensdauer liegt zwischen 3 und 36 Stunden, und es konnten Windgeschwindigkeiten von bis zu 30 m s^{-1} ermittelt werden.

Sie entstehen nach Renfrew (2003) bevorzugt in den Wintermonaten, wo kalte Luftmassen von den Polgebieten mit relativ warmem eisfreien Wasser in Kontakt treten. So zeigen klimatologische Studien, dass über 100 mesoskalige Zyklone (Polar lows) pro Jahr in der Labradorsee auftreten. Weitere Regionen sind die Grönlandsee, Islandsee, Barentsee und der Golf von Alaska.

Zurzeit ist die Rolle der mesoskaligen Zyklone für das Klimasystem und den Aerosoltransport noch unklar, aber es wird diskutiert, ob diese in den höheren Breiten eine dominante Rolle für den Wärmetransport zwischen Ozean und Atmosphäre spielen können. Aufgrund der hohen Windgeschwindigkeiten, die in mesoskaligen Zyklen erreicht werden, können sie aber einen signifikanten Beitrag zur Bildung von Seesalzaerosol an der Ozeanoberfläche leisten.



Abbildung 2.9: Mesoskalige Zyklone (Polar lows) in der nördlichen Labradorsee zwischen Baffin Island und Grönland. Die Abbildung wurde vom Canadian Ice Services (SAR data, CSA 1997) zur Verfügung gestellt.

2.2.5 Die Nordatlantische und Arktische Oszillation

Das arktische Klima über die letzten 100 Jahre zeigt deutliche sowohl jährliche als auch dekadische Variabilitäten. Eine dominante Quelle für die Variabilität atmosphärischer Zirkulationsmuster stellt die Nordatlantische Zirkulation (NAO) dar. Sie beeinflusst wesentlich Wetter und Klima über Nordamerika, Eurasien und der Arktis und ist im Winter für ca. 30 % der Temperaturvariabilität in der Nordhemisphäre nördlich von 20 ° N verantwortlich (Hurrell, 1995).

Die Nordatlantische Oszillation ist charakterisiert durch großräumige, gegensätzliche Schwankungen des Luftdrucks im Bereich des Islandtiefs und des Azorenhochs. Eine negative Luftdruckanomalie im isländischen Raum und eine positive Luftdruckanomalie im Bereich der Azoren kennzeichnen die positive Phase der NAO, wohingegen eine negative Luftdruckanomalie im Bereich der Azoren und eine positive über Island für die negative Phase der NAO typisch sind. Diese Schwankungen in der großräumigen Strömung über dem Nordatlantik treten verstärkt im Winter auf. In der positiven Phase der NAO treten vermehrt und stärkere Westwinde auf, deren Zugbahnen weiter nördlich verlaufen. Der damit verbundene Wärmetransport bringt milde und feuchte Winter nach Nordeuropa und trockene Winter nach Zentral- und Südeuropa, während in Grönland und Ost-Kanada kalte und trockene Bedingungen vorherrschen. Im Gegensatz dazu sind in der negativen Phase die Westwinde über dem Nordatlantik weniger und schwächer ausgeprägt bei gleichzeitiger Ausdehnung des Sibirischen Hochdruckgebietes, welches kalte Luftmassen nach N-Europa und vermehrt Schneefall in die Alpen bringt. Grönland erlebt mildere Wintertemperaturen, während an der Ostküste Nordamerikas kalte und schneereiche Bedingungen vorherrschen (Hurrell und van Loon, 1997).

Die Nordatlantische Oszillation lässt sich durch den so genannten NAO-Index quantitativ erfassen, der durch die Differenz der normierten Luftdruckanomalien zwischen dem Azorenhoch und Islandtief gebildet wird.

Neben der Nordatlantischen Oszillation ist seit einigen Jahren auch die Arktische Oszillation (AO) Gegenstand der Klimaforschung (Deser, 2000). Der Begriff AO wurde von Thompson und Wallace (1998) eingeführt und bezeichnet das dominierende Variabilitätsmuster der monatsgemittelten Luftdruckanomalien nördlich von 20 ° N im Winter (November bis April). Berechnet wird dieses mittels EOF (Empirische Orthogonale Funktion) Analyse, wobei das Muster mit dem größten Varianzanteil an der Gesamtvarianz, die 1.EOF, die Arktische Oszillation repräsentiert. Diese stellt eine großräumige atmosphärische Schwingung dar, die durch

(Empirische Orthogonale Funktion) Analyse, wobei das Muster mit dem größten Varianzanteil an der Gesamtvarianz, die 1.EOF, die Arktische Oszillation repräsentiert. Diese stellt eine großräumige atmosphärische Schwingung dar, die durch gegensätzliche Luftdruckanomalien in der zentralen Arktis und Teilen der mittleren Breiten gekennzeichnet ist.

Diese Anomalien werden nicht nur im Bodenluftdruckfeld sondern auch im Geopotenzialfeld bis hinauf in die mittlere Stratosphäre gefunden, wobei Untersuchungen nach Baldwin und Dunkerton (1999) gezeigt haben, dass die Anomalien der AO zuerst in der Stratosphäre auftreten und sich dann nach unten ausbreiten. Der zugrunde liegende Mechanismus ist aber bislang unklar. In der unteren Troposphäre ähnelt die AO der NAO in vielen Punkten, weist aber eine höhere zonale Symmetrie auf und die Schwankungen der Oberflächentemperaturen der Nordhemisphäre sind stärker mit der AO als mit den NAO gekoppelt (Thompson und Wallace 1998). Dennoch beschreiben beide Schwingungsmuster, AO und NAO, das gleiche physikalische Phänomen (Kerr, 1999; Wallace 2000), so dass die AO als hemisphärische Version der NAO angesehen werden kann.

In den letzten Jahrzehnten wurde ein Trend zu positiven Phasen der AO/NAO beobachtet. Ein großer Teil der gleichzeitig beobachteten Erwärmung der Nordhemisphäre kann auf diesen Trend zurückgeführt werden (Hurrell et al., 2001). Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die AO durch Treibhausgase beeinflusst werden kann (Shindell et al., 1999), doch sind die Ergebnisse uneinheitlich. Ein Trend zur positiven Phase der AO unter zunehmenden Treibhausgaskonzentrationen scheint aber wahrscheinlich zu sein und würde sich auch mit dem beobachteten Trend decken.

3 Methodik

Durch die erstmalige Einrichtung eines Ionenchromatographielabors zur Bestimmung von chemischen Parametern im Eis wurden im Rahmen dieser Arbeit die Dekontaminationsroutinen (Fischer, 1997) erweitert und die ionenchromatographischen Messmethoden etabliert und im Verlauf der Arbeit optimiert. Weiterhin konnten erstmalig organische Komponenten in nordgrönländischen Firnkern gemessen werden.

Die Feldarbeiten sowie die Dekontaminationsroutinen werden im Abschnitt Probennahme beschrieben. Darauf folgt ein Überblick über das Verfahren der Ionenchromatographie sowie eine Beschreibung über das optimierte Anionen- und Kationensystem. Um eine umfassende Aussage zur Messgenauigkeit der neu etablierten Systeme geben zu können, werden die Faktoren wie Nachweisgrenze des Gesamtverfahrens, Güte der Eichung und Reproduzierbarkeit im Abschnitt Messgenauigkeit detailliert beschrieben.

3.1 Probennahme

Die Bohrung des Kerns B20 wurde während der NGT-Traversal (Nordgrönland-Traversal, 1993-1995) mit einem vom AWI weiterentwickelten, mechanischen Bohrer durchgeführt. Die einzelnen Kernstücke einer Bohrung erreichen dabei eine Länge von 2 m und haben einen Durchmesser von ca. 98 mm (Schwager, 2000). Der Kern wurde im Feld vermessen (Länge, Durchmesser), gewogen, protokolliert und nach Aufnahme des DEP-Profiles nach Friedmann et al. (1995) in Polyethylen (PE)-Folie luftdicht verschweißt und in Isolierkisten bruchstabil verpackt.

Nach dem tiefgekühlten Transport des Probenmaterials nach Bremerhaven wurden an dem Kern hoch aufgelöste, zerstörungsfreie Messungen der Gesamtleitfähigkeit (DEP) (Wilhelms, 1996) und der Dichte mit Hilfe eines Gamma-Absorptionsverfahren (Wilhelms, 1996) durchgeführt.

Zusätzlich erfolgte eine stratigraphische Erfassung des Eises anhand einer automatischen Videokamera (Line-Scan), um saisonale Variationen in der Firnstruktur erkennen zu können.

Weiterhin wurden hoch aufgelöst chemische Spurenstoffe mit Hilfe der Continuous-Flow-Analysis (CFA) gemessen (Bigler, 2000). Da der Kern B20 in saisonaler Auflösung untersucht wird, waren diese Messungen für die Datierung des Kerns (siehe Abschnitt 3.3 Datierung) von großer Bedeutung.

3.2 Aliquotierung und Probendekontamination

In dieser Arbeit wurde für die ionenchromatographischen Analysen (IC) der Firnkern mittels einer vorgereinigten Bandsäge nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Schnittschema in einzelne Kernsegmente zerteilt.

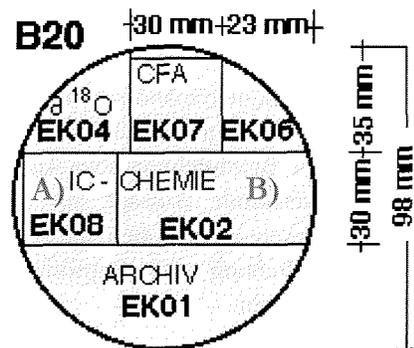


Abbildung 3.1: Schnittschema der Kernaliquotierung des Kerns B20 A) Kernsegmente für die grob aufgelösten ionenchromatographischen (IC) Messungen ca. 2 Proben pro Jahr B) Kernsegmente für die hoch aufgelösten IC-Messungen ca. 10 Proben pro Jahre (0-12 m)

Aufgrund der bei der chemischen Analyse zu erwartenden sehr niedrigen Konzentrationen (teilweise < 5 ppb) ist die Entfernung der durch die Kernprozessierung verursachten Kontamination der Proben von besonderer Bedeutung. Für die Dekontamination der Eisproben wurde deshalb ein Elektrohobel (Fa.Elu) mit gehärteten, vorgereinigten Messern routinemäßig in einem Reinraum (Laminar flow) eingesetzt mit dem 2-3 mm der Kernsegmentflächen entfernt wurden. Um weitere Kontaminationen zu vermeiden, wurden die Proben nur mit vorgereinigten, kunststoffummantelten Zangen auf einer hochreinen Plexiglasarbeitsfläche bearbeitet.

Um die Kernsegmente in Einzelproben zu zerteilen, wurde eine Kreissäge innerhalb des Laminar-flow eingebaut. Durch die Verwendung teflonbeschichteter Kreissägeblätter mit einer Breite von 0.5 mm konnte kontaminationsfrei gesägt werden mit einer maximalen Auflösung der Einzelsegmente von 1 cm.

Durch diese neue Technik war es möglich, die hoch aufgelösten Proben (0-12 m) in Abhängigkeit von der Dichte des Firms zu schneiden, so dass die Proben in Abständen von 1 cm WE (Wasseräquivalent) d.h. ca. 10 Proben pro Jahr vorlagen. Die

tieferen Abschnitte (12-144 m) des Kerns B20 wurden nach dem saisonalen Calciumgehalt, der aus der CFA-Messung vorlag, geschnitten; was einer zeitlichen Auflösung von 2 Proben pro Jahr entspricht.

Im Anschluss wurden alle Proben (ca. 2800) im IC-Labor unter einer „clean bench“ aufgetaut und in zuvor mit MilliQ-Wasser gereinigte Szintillationsdosen (PE, Fa. Camberra) pipettiert. Diese Proben wurden falls möglich direkt ionenchromatographisch gemessen oder bis kurz vor der Analyse tiefgefroren, um Gasaustausch bzw. Bakterienwachstum auszuschließen.

Alle benutzten Utensilien, die mit den Proben in Berührung kamen, waren zuvor im Reinraumlabor mit Isopropanol vorgereinigt und mit vollentsalztem Wasser (Milli-Q, spezifischer Widerstand $>18\text{M}\Omega$) gespült und 24 h in Milli-Q-Wasser eingelegt worden. Nach Kontrolle der Restleitfähigkeit (Leitfähigkeit $< 0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$) wurden die Geräte noch einmal mit MQ-Wasser gespült, in einem Laminar-flow getrocknet und anschließend in PE-Folien eingeschweißt.

3.3 Ionenchromatographische Analyse

3.3.1 Grundlagen

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über das Verfahren der High Performance Ion Chromatography (HPIC) sowie Erläuterung zu den spezifisch etablierten HPIC-Ionenchromatographen mit Eluentengenerator.

Die Ionenchromatographie (IC) gehört zu den physikalisch-chemischen Trennverfahren, die auf der Verteilung eines Stoffes zwischen einer flüssigen mobilen und einer festen stationären Phase beruhen (Weiß, 1993).

Die Nomenklatur des jeweiligen Chromatographieverfahrens beruht auf der Art der Trennmechanismen.

Bei der in diesem Fall verwendete High Performance Ion Chromatography erfolgt die Separation an der Austauschersäule durch einen Ionenaustauschprozess zwischen einer durch den Eluentenfluß eingebrachten mobilen Phase und dem sich in der Probe befindlichen Anion oder Kation. Das Trägermaterial (z.B. Harz) enthält eine funktionelle Gruppe mit einer fixierten Ladung woran sich je nach Selektivitätskoeffizient das Gegen-Ion anlagert, so dass die Gruppe nach außen elektrisch neutral ist. Wird z.B. eine Anionenaustauschersäule von einer Hydrogen-

carbonat (HCO_3^-) Lösung durchströmt, so lagern sich an der positiv geladenen funktionellen Gruppe (HarzN^+) ausschließlich HCO_3^- Ionen an. Trägt man auf diese Säule eine Probe mit den Anionen A^- und B^- auf, so werden diese in einem Gleichgewichtsprozess nach Gleichung (1) und (2) gegen Hydrogencarbonat ausgetauscht (Dionex, 2000). Die Trennung der Anionen wird dabei durch deren unterschiedliche Affinität zur stationären Phase bestimmt.



Das Prinzip der HPIC-Ionenchromatographie kam bei dem etablierten Ionenchromatographen (Fa. Dionex) in der Glaziologie des Alfred-Wegener-Institutes zur Anwendung. Im Folgenden wird der prinzipielle Aufbau des Dionex-300-Systems mit Eluentengenerator erläutert.

Bei diesem System erfolgt die Erzeugung des Eluenten im sogenannten EG-40-Eluenten-Generator, der zwischen der analytischen Pumpe und dem Injektionsystem integriert ist (siehe Abbildung 3.2). Zur Herstellung von Kaliumhydroxid (KOH) für die Anionenanalyse oder zur Erzeugung von Methansulfonsäure für die Kationenanalyse wird demineralisiertes Wasser kontinuierlich durch die Elektrolysekammer gepumpt. Es können Konzentrationen zwischen 0-100 mM PC-gesteuert erzeugt werden.

Exemplarisch wird an dieser Stelle die Erzeugung von KOH-Laufmitteln mit dem EG-40-Eluenten-Generator beschrieben. Die Kartusche besteht aus einer Elektrolysekammer und einem K^+ -Vorratsreservoir, die durch eine Lage von Kationenaustauscher-Membranen getrennt ist, sowie den notwendigen Elektroden. Zur Elektrolyse des Wassers und der Vorratslösung wird eine Gleichspannung an die Elektroden (Kathode in der Elektrolysekammer, Anode in der Vorratslösung) angelegt. Sowie Protonen an der Anode gebildet werden, migrieren äquimolare

Mengen an K^+ -Ionen durch die Membranen in die Elektrolysekammer, um dort mit elektrolytisch erzeugten Hydroxid-Ionen den KOH-Eluenten zu bilden.

Die Detektion der Ionen erfolgt mittels einer Leitfähigkeitsmesszelle, der ein so genannter kontinuierlich regenerierter Mikromembransuppressor vorgeschaltet ist. Dies ist notwendig, um die durch die Eluentenflüssigkeit verursachte Hintergrundleitfähigkeit vor Eintritt des Gemischs aus Eluent und Probe in die Messzelle zu reduzieren, und erfolgt auf chemischem Wege mit Hilfe eines Suppressorsystems, betrieben im Autosuppressionsmodus (Dionex, 2000). Der zu diesem Zweck verwendete Mikromembransuppressor besteht aus drei alternierend übereinander angeordneten, stark sulfonierten Ionenaustausch-Membranen, die von zwei Elektroden eingeschlossen werden. Das Anlegen einer Spannung bewirkt, dass das Wasser elektrolytisch gespalten wird, d.h. es entstehen H_3O^+ bzw. OH^- Ionen. In Abhängigkeit von der durch die Elektroden vorgegebenen Richtung des Stromflusses können diese Ionen die Membran passieren und so in die Eluentenkammer vordringen, um den dort vorhandenen Eluenten (KOH bzw. MSA) zu H_2O zu neutralisieren.

Aufbau eines Ionenchromatographen mit EG40 Eluent Generator

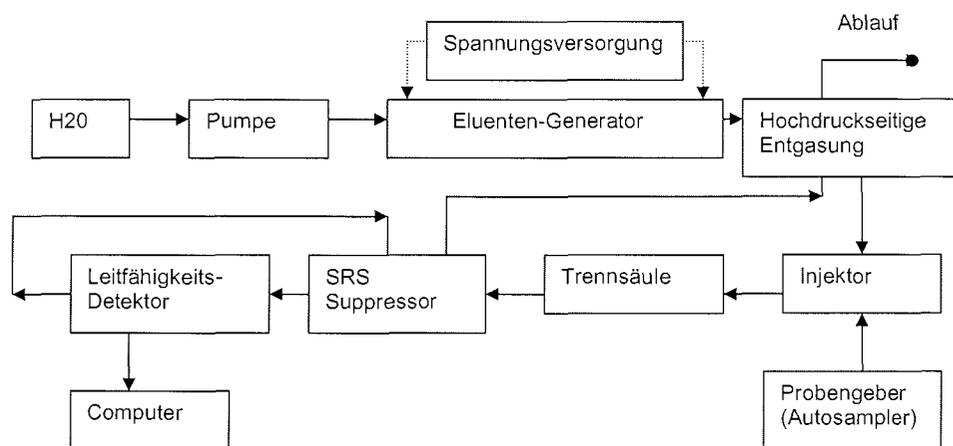


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Ionenchromatographen (Dionex 300) mit Eluentengenerator.

3.3.2 Anionenanalyse

Aufgrund der niedrigen Konzentrationsbereiche ionischer Komponenten des Kerns B20 und durch Einführung neuer Systemmodule konnte nicht auf bereits etablierte ionenchromatographische Messmethoden zurückgegriffen werden. Insbesondere die Separation der organischen Komponenten Formiat und Oxalat als auch die Nachweisgrenze der Methansulfonsäure (MSA) musste verbessert werden.

Standardmäßig wird zur Bestimmung der Anionenkonzentrationen mit einer Separationsmethode auf Basis der AS11-Trennsäule-4mm gearbeitet (Fischer, 1997). Bei der Etablierung dieses Systems zeigte sich aber, dass durch die Einführung der Eluenten-Generatoren und den neuen selbstregenerierenden Suppressoren sich zwar die Basisliniendrift verringerte, dafür aber ein erhöhtes Basislinienrauschen auftrat, welches mit $0,02 \mu\text{S}$ um Faktor 2 höher lag als der niedrigste 1 ppb MSA-Standard mit $0,01 \mu\text{S}$.

Eine Verbesserung des Basislinienrauschen konnte erzielt werden, indem der Suppressor von dem Autosuppressionsmodus abkoppelt (Piel, 2004) und dafür einen externen Wasserzyklus einsetzt. Hierbei verringert sich das Basislinienrauschen auf $0,007 \mu\text{S}$. Aus labortechnischen Gründen konnte dieses Verfahren aber nicht im Routinebetrieb eingesetzt werden.

Aus diesem Grund wurde zur Bestimmung der Anionenkonzentrationen eine Separationsmethode auf Basis der neuen AS11-Trennsäule-2mm eingeführt. Durch den geringeren Durchmesser der AS11-Trennsäule konnte die Empfindlichkeit (Signal-zu-Rausch-Verhältnis) und somit auch die Separation verbessert werden. Das folgende Beispielchromatogramm (Abbildung 3.3) zeigt eine typische hoch aufgelöste Probe des Kerns B20, wobei der Einsatz eines KOH-Eluentengradienten von 0,5 auf 10 mMol die Trennung aller untersuchten Anionen (Fluorid, Formiat, Acetat, MSA, Chlorid, Bromid, Nitrat, Sulfat, Oxalat) in einem Lauf von 16 Minuten Dauer gestattet (zu den genaueren Geräteparametern siehe Anhang A).

Durch Erhöhung der Flussrate von $0,25 \text{ ml/min}$ auf $0,5 \text{ ml/min}$ war es weiterhin möglich, das Basislinienrauschen auf $\pm 0,002 \mu\text{S}$ zu verringern, so dass MSA Konzentrationen um 1ppb (ca. $0,01 \mu\text{S}$) klar detektiert und quantifiziert werden konnten. (siehe auch Abschnitt Messgenauigkeit).

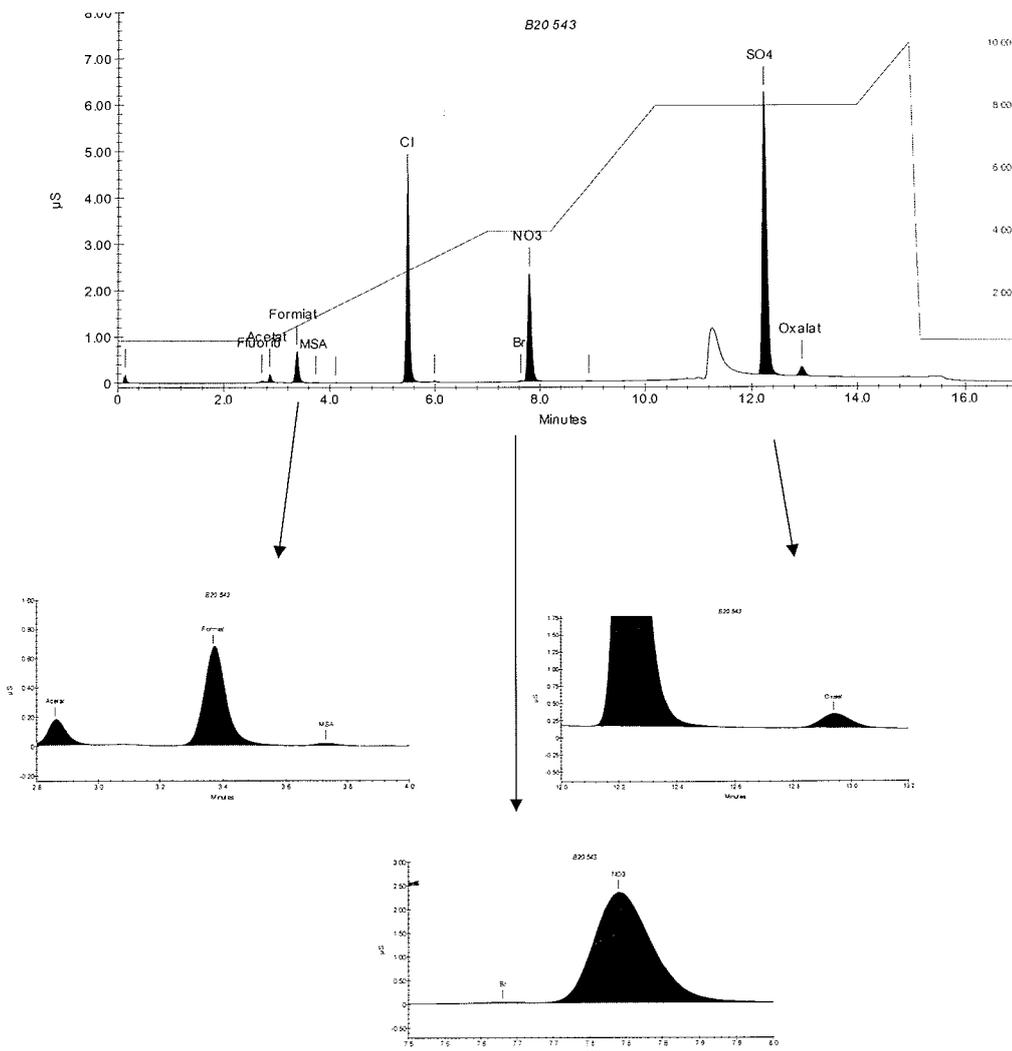


Abbildung 3.3: Beispielchromatogramm einer hochaufgelösten Probe des Kerns B20. Aufgetragen ist die am Detektor gemessene spezifische Leitfähigkeit (μS) über die Retentionszeit (min). Trennsäule: IonPac AS11 2mm mit Vorsäule, NaOH-Gradient von 0,5 mmol/L auf 10 mmol/L in 16 min, Fluß 0,5 mL/min, Detektion Leitfähigkeit nach Suppression; Suppressor ASRS (Recycle Modus), Injektionsvolumen: 300 μl .

3.3.3 Kationenanalyse

Zur Bestimmung der Kationenkonzentrationen wurde eine Separationsmethode auf Basis der CS-12 (Fa. Dionex) Trennsäule eingesetzt, die die Trennung aller Hauptkationen (Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium, Calcium) in einem isokratischen Messlauf von 15 min Dauer gestattet.

Aufgrund der niedrigen Probenkonzentrationen wurde die von Fischer (1997) überprüfte Aufkonzentrierung der Proben im Routinebetrieb eingesetzt. Hierbei wird die speziell für niedrige Aufgabedrucke konzipierte Aufkonzentriersäule TCC-LP1 an Stelle der Probenschleife eingebaut, die in PC-gesteuerten Schritten vom Probengeber (Autosampler) geladen werden kann. Um Memory-Effekte zu vermeiden muss das im Zuleitungsschlauch verbliebene Restvolumen der vorhergehenden Probe gespült werden. Die Probenaufgabe wurde dazu in zwei PC-gesteuerte Schritte aufgeteilt. In der „Inject“-Position (Abbildung 3.3) wird die Probenzuleitung mit 2 ml Probenflüssigkeit gespült bei gleichzeitiger Messung der vorhergehenden Probe. Im zweiten Schritt („Load“-Position) findet dann die definierte Aufgabe von 2.2 ml der Probe auf die Aufkonzentriersäule statt. Durch den Einsatz des Autosamplers ist eine exakte Aufgabe der gleichen Mengen bei allen Proben gewährleistet.

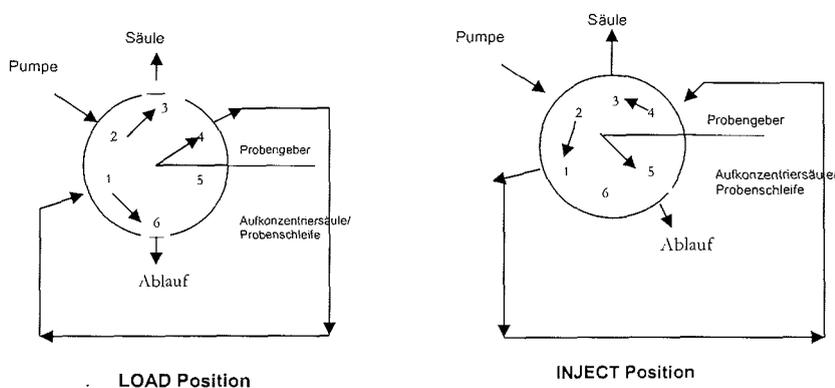


Abbildung 3.4: Schematisches Fließbild mit Aufkonzentriersäule/Probenschleife. In der Load Position geht der Eluentenfluß von der Pumpe direkt zur Säule ohne mit der Aufkonzentriersäule in Kontakt zu treten. In der Inject Position fließt der Eluent von der Pumpe direkt zur Aufkonzentriersäule um dann mit der jeweiligen Probe auf die Säule weitergeleitet zu werden.

Die Aufkonzentrierung der Proben bietet eine verlässliche Möglichkeit, niedrigste Kationenkonzentrationen im Routinebetrieb zu bestimmen. Vergleichsuntersuchungen von insgesamt 380 hoch aufgelösten Proben des Kerns B20, die mit und ohne Aufkonzentriersäule gemessen wurden, zeigten, dass durch den Einbau der Aufkonzentriersäule systematisch um 10 % geringere Konzentrationen bei den Calcium- und Magnesiumkomponenten (Tab. Anhang C) gefunden wurden.

Aufgrund der durch die Aufkonzentriersäule bedingten höheren Leitfähigkeitssignale kam es bei Regressionsanalyse der Eichgeraden zu einer Steigerung der Linearität im unteren Konzentrationsbereich, so dass auch niedrige Konzentrationen klar detektiert und kalibriert werden konnten (siehe auch Reproduzierbarkeit).

3.3:4 Messgenauigkeit

Die Messgenauigkeit wird aus der Güte der Eichung (Kalibrierung und Quantifizierung), der Nachweisgrenze des Gesamtsystems als auch durch die Reproduzierbarkeit der Messung bestimmt. Um eine umfassende Aussage zur Messgenauigkeit des neu etablierten Systems geben zu können, werden diese Beurteilungsverfahren in diesem Abschnitt einzeln vorgestellt.

Kalibrierung und Quantifizierung

Die Zuordnung der aus dem Eis gewonnenen chemischen Parameter erfolgt anhand der Retentionszeiten im Vergleich zu spezifisch gemischten Standards. Bei gleichen Randbedingungen (Gradientenelution, Injektionsvolumen, Systemrückdruck) eluiert die gleiche Ionen-Spezies immer zum gleichen Zeitpunkt von der Säule. Um einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der aus dem System hervorgehenden Antwortfunktion (Peakhöhe/Peakfläche) und der entsprechenden Konzentration einer Ionenspezies erhalten zu können, wurden für die hochaufgelösten Proben sieben (S1-S7) externe Standards (siehe Anhang A Tab.A1) erstellt, die in regelmäßigen Abständen während des Analysenvorganges aufgegeben und zur erneuten Eichung des Systems verwendet wurden. Die Dimension der Konzentrationsintervalle richtet sich hierbei nach den für den Kern B20 zu erwartenden Ionenverhältnissen. Die aus der Regressionsanalyse resultierenden Eichgeraden sind exemplarisch in Abb.A3 (Anhang A) dargestellt. Die im Falle der Ionen MSA^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+} resultierenden Bestimmtheitsmaße bestätigen mit Werten von $r^2 = 0,998-0,999$ den angenommenen linearen Zusammenhang zwischen Antwortfunktion und Ionenkonzentration. Im Fall vom NH_4^+ ergab sich eine quadratische Antwortfunktion mit Bestimmtheitsgrad $r^2 = 0,999$.

Das bezüglich der Ionenspezies Formiat ermittelte geringere Bestimmtheitsmaß von 0,97 (s. Anhang A Abb A2) ist auf einen erhöhten Blankwerteintrag zurückzuführen und wird im Abschnitt „Nachweisgrenze des Gesamtsystems“ als auch im Abschnitt „Reproduzierbarkeit“ näher behandelt.

Zur Kontrolle der absoluten Genauigkeit der Eichungen wurde routinemäßig ein externer Standard (Fa. Dionex) mit gemessen. Ein Vergleich der Messwerte mit den Standardwerten (siehe Tabelle 1) ergibt eine gute Übereinstimmung. Die Abweichung von 5-10 % entspricht der für das ionenchromatographische System vorgegebenen Wiederfindungsrate von 10 %.

Ion	SO ₄ ²⁻ [ppb]	NO ₃ ⁻ [ppb]	Cl ⁻ [ppb]	Br ⁻ [ppb]
gem. (n=52)	25.6 +/- 0.4	25.9 +/- 0.9	24.8 +/- 0.6	25.3 +/- 0.44
theor.	25	25	25	25

Ion	F ⁻ [ppb]	Ca ²⁺ [ppb]	NH ₄ ⁺ [ppb]	K ⁺ [ppb]
Gem. (n=52)	5.2 +/- 0.2	24.7 +/- 0.5	13.4 +/- 0.7	24.3 +/- 0.6
theor.	5	26,6	12,5	25,34

Ion	Mg ²⁺	Na ⁺		
gem. (n=52)	12.3 +/- 0.4	10.05 +/- 0.3		
theor.	13,5	10,5		

Tabelle 3.1.: Gemessene mittlere Konzentration und Standardabweichung des externen Anionen- und Kationenstandards (Fa. Dionex).

Nachweisgrenze des Gesamtsystems

Die Nachweisgrenze der Ionenkomponenten ist abhängig von der Gesamtkonzentration der Probe und wird maßgeblich durch die Streuung der eingebrachten Kontamination definiert. Um den Beitrag zur Gesamtkontamination abschätzen zu können, wurden routinemäßig Blankproben erstellt. Es unterscheiden sich prinzipiell zwei Blankkategorien:

1. Reinstwasserproben ;

Hierbei handelt es sich um Milli-Q-Proben, deren spezifischer Widerstand 18 M Ω nicht überschreitet. Diese wurden routinemäßig bei der ionenchromatographischen Analyse aufgegeben und zeigten die durch die Messprozedur entstehende Kontamination (Laborluft, IC-Probengefäße, Restkonzentration im Milli-Q-Wasser) an.

2. Prozessblanks;

Aus Milli-Q-Wasser wurden Kunsteiskerne erstellt, die dann die gesamte Bearbeitungsprozedur durchliefen und so den Kontaminationseintrag bei der Aliquotierung und Messprozedur simulieren.

Die resultierenden Mediane der Milli-Q-Blankwerte (MB), der Prozessblanks (PB) und die zugehörigen Standardabweichungen sind in der folgendenen Tabelle 2 zusammengestellt. Zusätzlich sind die saisonalen (IC) als auch die jährlichen (CFA, 1990-1000) vorindustriellen Konzentrationsmittel vom des Kerns B20 und deren minimal und maximal gemessenen Konzentrationsbereiche angegeben.

Ein Vergleich der direkt gemessenen Milli-Q-Blanks (MB) mit den Prozeßblanks (PB) zeigt, dass bei den Komponenten Na⁺, Cl⁻, NH₄⁺ und Formiat mit Kontaminationen in Bereichen von 1-2 ppb durch die Kernbearbeitung selbst zu rechnen ist.

Die erhöhten Milli-Q-Blankwerte bei den Ionenspezies Formiat und Ammonium (1-2ppb) sind auf Verunreinigung während der IC-Analyse zurückzuführen. Hierbei handelt es sich um „flüchtige“ Komponenten, so dass von Kontaminationen durch die Laborluft ausgegangen werden kann. Im Falle der übrigen Ionenspezies sind Restspuren im Milli-Q Wasser selbst und/oder Rest-Verunreinigungen der IC-Gefäße für den Großteil des Blankwerts verantwortlich.

Vergleicht man die Blankkonzentrationen mit den mittleren Konzentrationen des Kerns B20 so zeigt sich, dass mit Ausnahme der Komponente Fluorid, Ammonium, Kalium und Formiat die Blankkonzentration deutlich unter den mittleren Werten des Kerns B20 liegen, so dass bei diesen Komponenten auf eine Blankwertsubtraktion verzichtet wurde. Die Blankvariation macht sich jedoch in der Reproduzierbarkeit bemerkbar und wird im folgenden Abschnitt näher behandelt.

Ion	Konzentration in ppb [ng g ⁻¹]									
	MB min	MB σ	PB min	PB σ	B20 IC min	Probe IC max	Probe IC max	B20 CFA min	Probe CFA min	Probe CFA max
F ⁻	0.3	0.6	0.6	0.5	0.9					
MSA ⁻	0	0	0	0	1.5	0.4	6.5			
Cl ⁻	0.7	0.5	2.4	1.2	31.7	5.4	215.3			
BR ⁻	0	0	0	0						
NO ₃ ⁻	0.9	0.8	1.0	0.9	73.3	24.8	284.5	80.4	27.3	235.4
SO ₄ ²⁻	0.6	0.9	0.9	0.6	53.8	10.0	765.7	52.7	11.7	878.2
CH300 ⁻	0	0	0	0	1.9	0.4	25.5			
C ₂ O ₄ ²⁻	1.2	1.6	2.6	1.5	4.5	1.1	62.8			
Na ⁺	0.2	0.2	1.6	0.7	15.6	2.0	123.5	17.1	2.3	107.7
NH ₄ ⁺	1.0	1.3	2.5	1.5	7.6	1.0	108.7	6.2	105.9	1.0
K ⁺	0.4	0.5	0.5	0.6	1.8	0.6	188.5			
Mg ²⁺	0.4	0.6	0.3	0.6	3.81	0.5	26.0			
Ca ²⁺	0.3	0.6	0.6	0.8	10.0	1.17	78.1	8.4	77.3	1.3

Tabelle 3.2: Mittlere Konzentrationen und Standardabweichungen der verschiedenen Blankwertkonzentrationen. Zum Vergleich sind das vorindustrielle Konzentrationsmittel und die maximalen und minimalen Konzentrationen angegeben.

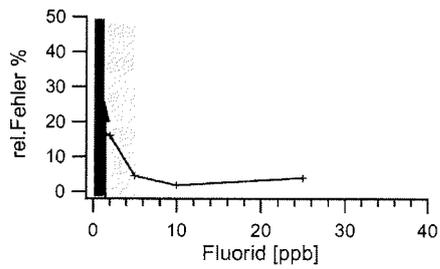
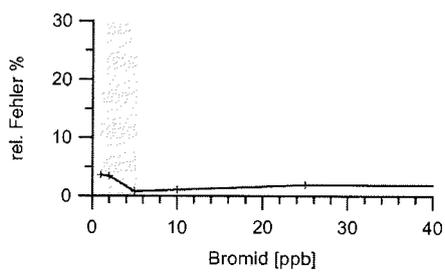
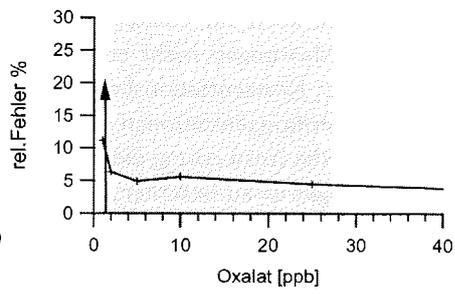
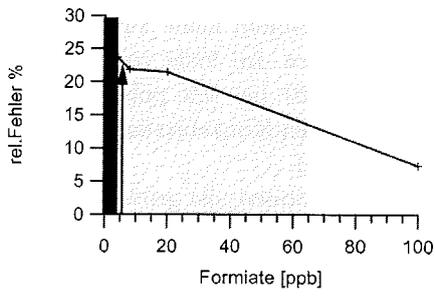
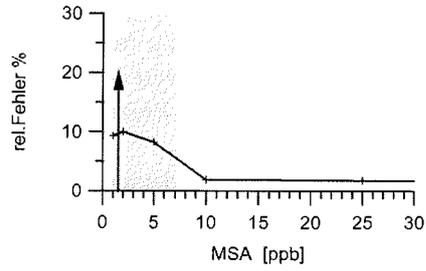
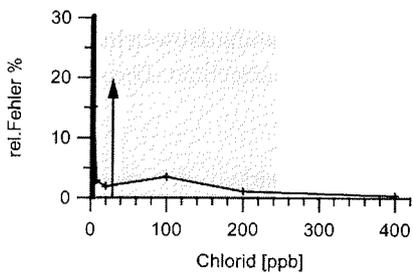
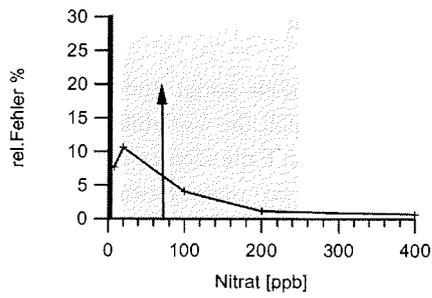
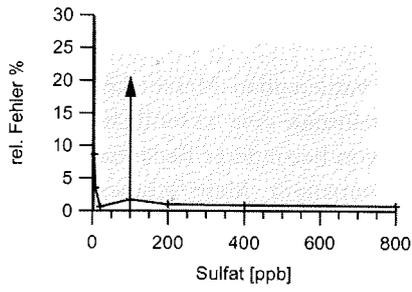
Reproduzierbarkeit

Die Reproduzierbarkeit hängt zum einen von den variierenden Messbedingungen ab, zum anderen spielt die Variabilität der Blindwerteinträge eine wesentliche Rolle. Dies ist vor allem im Falle kleiner Konzentrationen von besonderer Bedeutung. Um diese Variationen zu quantifizieren, wurden systematisch Mehrfachmessungen (externe Standards B1-B6) über den gesamten Konzentrationsbereich durchgeführt. Aus der Variation der Mittelwerte kann der Einfluss der Blindwerte bzw. die Reproduzierbarkeit des Gesamtsystems abgeschätzt werden. Hierzu wird über die einzelnen Standardblöcke gemittelt und ein relativer Fehler nach dem formalen Zusammenhang $\Delta_{\text{Ion}} = 2 \sigma / \mu$ (rel. Fehler = zweifache Standardabweichung der Mehrfachmessung (σ) / Mittelwert der Mehrfachmessung (μ)) errechnet. Die Angabe des relativen Fehlers erfolgt in Prozent.

Wie in Abbildung 3.5 zu erkennen, ist die Reproduzierbarkeit der niedrigsten Konzentrationen erwartungsgemäß am geringsten, was sich durch einen großen relativen Fehler nahe dem Blankwerts ausdrückt. Ein Vergleich mit den typischen gemessenen Konzentrationen vom Kern B20 zeigt, dass im Fall von Formiat und zu einem großen Teil auch für Kalium, Fluorid, und Ammonium keine ausreichend reproduzierbare Messungen mehr erwartet werden können. Im Falle von Fluorid liegt der mittlere Konzentrationsbereich vom Kern B20 bei 0,9 ppb. Da die ermittelte Blindwertkonzentrationen mit 0,6 ppb im gleichen Konzentrationsbereich liegen, wurde auf die Auswertung dieser Ionenart verzichtet.

Für Ammonium gilt es zu beachten, dass erst Konzentrationen, die größer als 2,5 ppb sind, außerhalb des Blankbereichs liegen und mit einem relativen Fehler von 20 % berücksichtigt werden müssen

Vergleicht man die mittels IC gemessenen Ammoniumkonzentrationen des Kerns B20 mit denen des fluorimetrischen Fließanalyseverfahren (CFA) am selben Probenmaterial (Bigler, 2000), so werden um 22 % höhere NH_4^+ -Konzentrationen bei der ionenchromatographischen Analyse gemessen. Der Unterschied erklärt sich aus der Kontamination durch die Laborluft bei der IC Analyse, die bei Fliessanalytik ausgeschlossen wird. Auch bei den Komponenten Formiat und Kalium wurden relative Fehler um die 20-30 % ermittelt, da bei diesen Komponenten die mittleren Konzentrationen nahe dem Blankwert liegen.



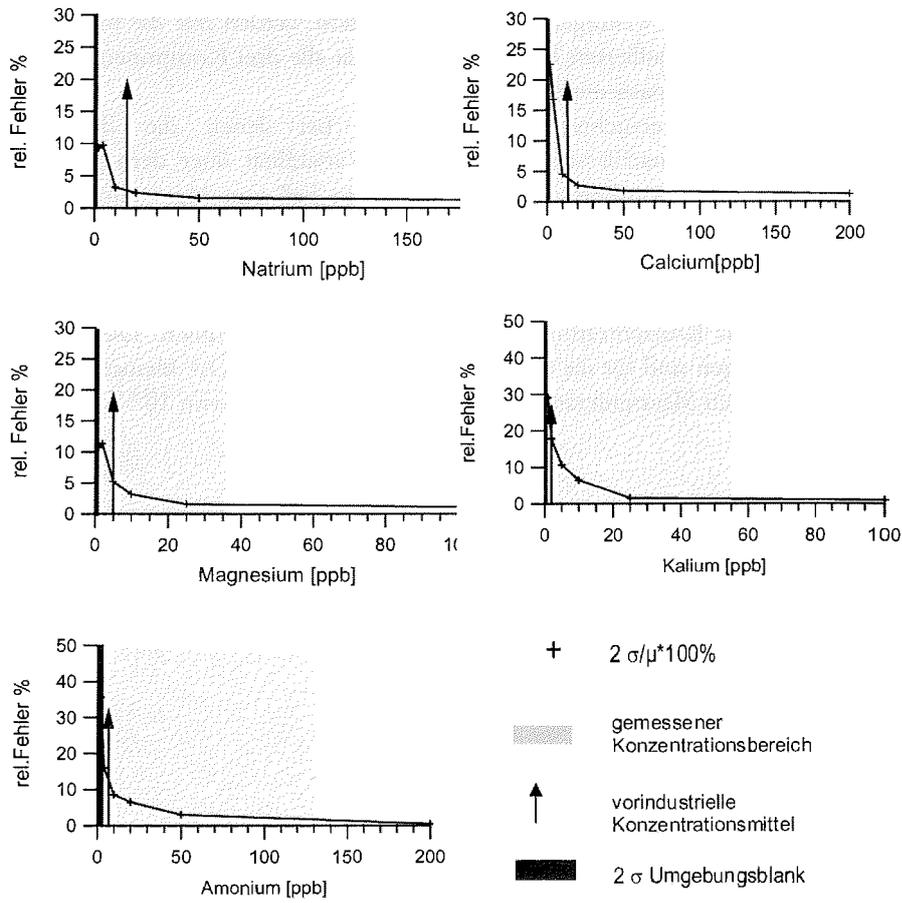


Abbildung 3.5: Reproduzierbarkeit der ionenchromatographischen Messung über den gesamten gemessenen Konzentrationsbereich des Kerns B20. Aufgetragen ist das Konzentrationsmittel von je 10 Mehrfachmessungen, zusammen mit den typischen Prozessblankwerten und deren zweifachen Standardabweichung (2s-Umgebungsblank) und dem typischen Konzentrationsbereich des Kerns B20 sowie dem vorindustrielle Konzentrationsmittel.

Unter Vorbehalt werden die Komponenten Ammonium, Formiat und Kalium im Datensatz belassen. Zur weitergehenden Interpretation werden nur die maximalen Konzentrationen im detaillierten Profil betrachtet, da alle drei Komponenten Indikatoren für erhöhte Biomassenverbrennung sind.

Für die übrigen untersuchten Komponenten, bei denen die Blindwertkonzentrationen zu vernachlässigen sind, ist die Variabilität über dem gesamten gemessenen Konzentrationsbereich kleiner 15 % im Fall von Mg^{2+} und Ca^{2+} , kleiner 10 % für Cl^- , Na^+ , MSA^- , $C_2O_4^{2-}$, NO_3^- , Br^- und kleiner 5 % für SO_4^{2-} .

Die Variabilität der Reproduzierbarkeit wird auch beim Vergleich der mittels CFA und IC ermittelten Konzentrationsbereiche in Tabelle 3.2 deutlich. Die prozentualen Abweichungen sind für die Komponenten Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} kleiner als 10 % und entsprechen den Messfehlerangaben der jeweiligen Systeme von 10 %.

3.2 Ergänzende Laboruntersuchungen

Um die eigenen Messergebnisse umfassend auswerten und interpretieren zu können, ist es wichtig weitere Kernuntersuchungen mit einzubeziehen.

In dem folgenden Abschnitt werden weitere Messverfahren der Berner und Bremerhavener Labore kurz dargestellt, deren Ergebnisse für die Datierung und für die Interpretation dieser Arbeit von großer Bedeutung waren.

Stabile Wasser-Isotope

Für die Bestimmung der Sauerstoffisotopenverhältnisse ($\delta^{18}\text{O}$) werden am Alfred-Wegener-Institut 2 Massenspektrometer der Firma MAT (delta E und delta S) verwendet. Der Kern B20 wurde in 1-2 cm aliquotiert (entsprechend 5-10 Proben pro Jahr), in Polyethylen-Folie verpackt, luftdicht verschweißt und bei -25°C gelagert. Diese Proben wurden über Nacht bei Raumtemperatur aufgetaut und zur Messung in vorher mit Milli-Q-Wasser gereinigte Probenbehälter überführt. Der Fehler einer $\delta^{18}\text{O}$ -Einzelmessung ist kleiner als 0,1 ‰ (Schwager, 2000).

Continuous-Flow-Analysis-System (CFA)

Bei der CFA-Analytik handelt es sich um eine neuentwickelte Methode zur Konzentrationsmessung chemischer Spurenstoffe an Firn- und Eiskernen und ist seit mehreren Jahren im Routinebetrieb in Bern (Bigler 2000) im Einsatz.

Hierbei handelt es sich um eine kontinuierliche Meßmethode mit einer Auflösung von ca. 1 cm (Sommer, 1996). Die hohe Auflösung ermöglicht die Untersuchung der chemischen Firnparameter (Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , H_2O_2 , NO_3^- und SO_4^{2-}) in saisonaler Auflösung. Der Nachweis der einzelnen Komponenten erfolgt spektrophotometrisch. Der Messfehler für Sulfat wird nach Bigler et al., (2000) mit 20 % angegeben; für alle weiteren Komponenten wurde generell ein Fehler von 10 % ermittelt.

Elektrische Festkörperleitfähigkeit (Dielectric Profiling, DEP)

Bei diesem Verfahren handelt es sich um ein Wechselstrommessverfahren. Das Messprinzip beruht auf der kapazitiven Messung elektrischer Eigenschaften des Eises. Der Kern wird während der Messung von zwei zylinderförmigen Halbschalen umgeben, die im Prinzip einen Plattenkondensator nachbilden. Die Messung erfolgt im Frequenzbereich von 20 Hz bis 250 kHz und ermöglicht so die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten und der Leitfähigkeit (Willhems, 1996).

3.4 Datierung

Am Anfang jeder quantitativen Bearbeitung von Eiskerndaten steht die detaillierte und lückenlose Erstellung einer Tiefen-Alter-Relation der Eiskerne. Besonders für die Analyse von Zeitreihen sowie für Vergleiche mit instrumentellen meteorologischen Daten und anderen Klimazeitreihen ist eine absolute detaillierte Datierung von großer Bedeutung.

Die Datierung des Kerns B20 erfolgte durch Identifikation eindeutiger Zeitmarken (Vulkanhorizonte) und durch Abzählen von Jahresschichten mittels Multiparameteranalyse unter Verwendung von hoch aufgelösten chemischen Analysen mittels IC und CFA.

Zunächst erfolgt die Identifizierung der prominentesten Vulkanausbrüche, die im sogenannten Volcanic Explosivity Index (VEI) dokumentiert sind (Newhall und Shelf, 1982), mit Hilfe der hochaufgelösten elektrischen Leitfähigkeitsmessung (DEP) und anhand des mittels IC gemessenen Sulfatprofils. Durch den Vergleich mit bereits bestehenden Vulkanchronologien grönländischer Eiskernzeitreihen (Fischer, 1997, Schwager, 2000, Clausen et al., 1995) lässt sich eine erste zeitliche Zuordnung von festen Zeitmarken in den Eiskernen herstellen. Die folgende Abbildung 3.6 zeigt das mittels IC gemessenen Sulfatprofil und die elektrischen Leitfähigkeitsmessungen des Kerns B20 mit den eindeutig identifizierten Datierungshorizonten.

Die Festlegung einzelner Jahresgrenzen wurde für die ersten 12 m nach den hoch aufgelösten IC-Messungen mittels Multiparameteranalyse ermittelt (siehe auch Abschnitt Saisonale Variation). Für tiefere Abschnitte des Kerns B20 (12 m Tiefe) wurde auf die hoch aufgelösten CFA Messungen (Bigler et al., 2002), die eindeutige saisonale Variationen aufweisen, zurückgegriffen. Die Markierung der Jahresgrenzen erfolgte anhand der Calciummaxima, die auf den Eintrag der Spurenstoffe überwiegend im Frühjahr zurückzuführen sind (Führer et al., 1993).

Die Abbildung 3.7 zeigt, wie die Jahresgrenzen mit Hilfe der drei Parameter Ca^{2+} , NH_4^+ und Na^+ festgelegt wurden. Die senkrechten Linien markieren die Jahresgrenzen, die zu Beginn des Ca^{2+} -Peaks gesetzt wurden. Das „glaziologische Jahr“ dauert somit von Frühling zu Frühling.

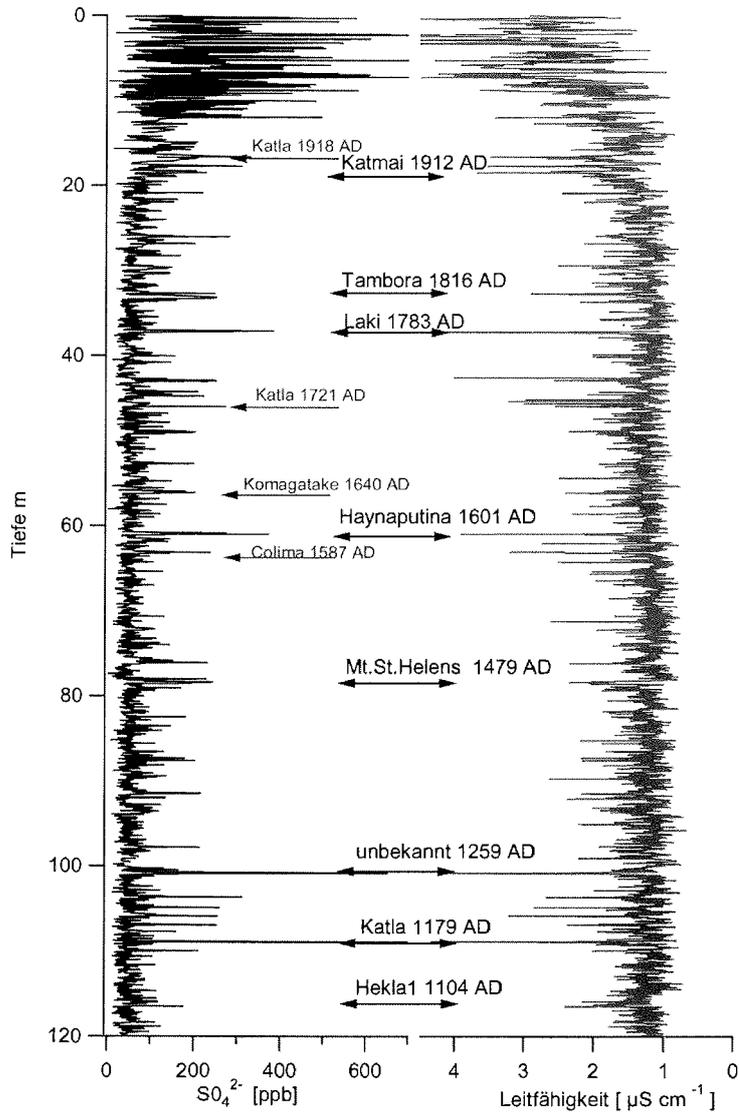


Abbildung 3.6: Identifizierung prominenter Vulkanausbrüche anhand des hoch aufgelösten Leitfähigkeitsprofils und des mittels IC gemessenen Sulfatprofils. Die schwarzen Pfeile zeigen die eindeutig identifizierten Datierungshorizonte, die sowohl in allen Kernen der NGT-Traversalen als auch im GRIP Eiskern identifiziert wurden. Die roten Pfeile geben Datierungshorizonte an, die zusätzlich aus drei Kernen von Nordostgrönland (B18, B20 und B21) ermittelt wurden.

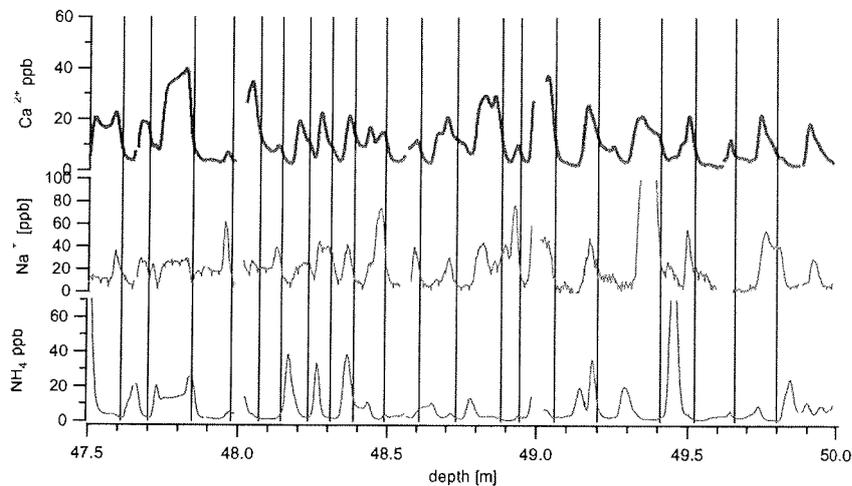


Abbildung 3.7: Multiparameteranalyse des Kerns B20. Dargestellt sind die mittels CFA (Bigler, 2002) gemessenen hoch aufgelösten Zeitreihen (von oben nach unten) der Ca^{2+} -, Na^+ - und NH_4^+ -Konzentrationen im Tiefenbereich von 47,5-50 m. Die senkrechten Linien stellen die aufgrund des Ca^{2+} -Signals bestimmten Jahresgrenzen dar.

Der Gesamtfehler in der Datierung einzelner Jahre setzt sich aus der Datierungsunsicherheit der Vulkanausbrüche sowie dem Fehler bei der Bestimmung der einzelnen Jahresgrenzen zwischen zwei Vulkanhorizonten zusammen. Für die Zeitspanne von 1993 bis 1950 wird aufgrund der Multiparameteranalyse mittels IC der Datierungsfehler auf kleiner ± 1 Jahr abgeschätzt (Fischer, 2001). Von 1950 bis 1600 kann durch zwei unabhängig voneinander durchgeführte Datierungen der Fehler von 1950 bis 1600 kleiner ± 3 Jahre und ab 1600 kleiner ± 5 Jahren angegeben werden.

4 Variationen der chemischen Firnkonzentrationen

In diesem Abschnitt werden die saisonale Variation der hoch aufgelösten Firnsequenzen als auch die jährlichen Langzeitvariationen der einzelnen Firnkomponenten über die letzten ca. 1000 Jahre vorgestellt. Eine detaillierte quantitative Diskussion einzelner Teilaspekte zum Einfluss saisonaler Depositionsva-riation sowie langfristiger Zirkulationsänderungen erfolgt im Anschluss im Kapitel 5 und 6.

4.1 Saisonale Variation der Firnkonzentration

Die untersuchten ionischen Komponenten zeigten durchweg deutliche Jahressgänge in den hoch aufgelösten Firnsequenzen. Beispielhaft sind dazu Line-scan Aufnahmen mit Ionenprofilen des Kerns B20 in Abbildung 4.1 in 4-5 m Tiefe als auch über die letzten 40 Jahre in Abbildung 4.3 dargestellt.

4.1.1 Sulfat (SO_4^{2-})

Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, zeigt die SO_4^{2-} Konzentration einen ausgeprägten Jahresgang der rezenten Firnkonzentrationen mit Maximum im Winter und Frühjahr, entsprechend früheren Beobachtungen aus Nordgrönland (Fischer et al, 1998a) und Zentral- und Südgrönland (Beer et al., 1991, Fischer & Wagenbach, 1996).

Die erhöhten SO_4^{2-} -Frühjahrskonzentrationen werden rezent auf den vermehrten Eintrag anthropogener verschmutzter Luftmassen in die Arktis durch die Verschiebung der polaren Front in den Winter- und Frühjahrsmonaten (siehe auch Abschnitt 2.2.1 „Polarfront“) zurückgeführt. Zusätzlich wird Schwefeldioxid (SO_2) erst am Ende der Polarnacht effizient zu Sulfat oxidiert, da die Bildung des Sulfataerosols von der Verfügbarkeit photolytisch gebildeter Oxidantien wie OH und H_2O_2 abhängig ist. Während der Polarnacht sind die Oxidationsraten gering und nach Heidam et. al (1999) kommt es zu einer Anreicherung und damit Konzentrationserhöhung von SO_2 in der arktischen Atmosphäre (Abbildung 4.2). Erst am Ende der Polarnacht wird SO_2 effizient zu Sulfataerosol oxidiert und verursacht dann stark erhöhte Sulfatkonzentrationen in der Atmosphäre im Frühjahr. Für den anthropogenen Eintrag in die Arktis werden zu einem Großteil eurasische SO_2 Emissionen verantwortlich gemacht, da sie aufgrund geringerer Niederschlagsraten im Verlauf des Antransports über Sibirien und dem arktischen Becken dort eine vergleichsweise geringe Abreicherung erfahren (Fischer et al., 1998a; Heidam et al., 1999).

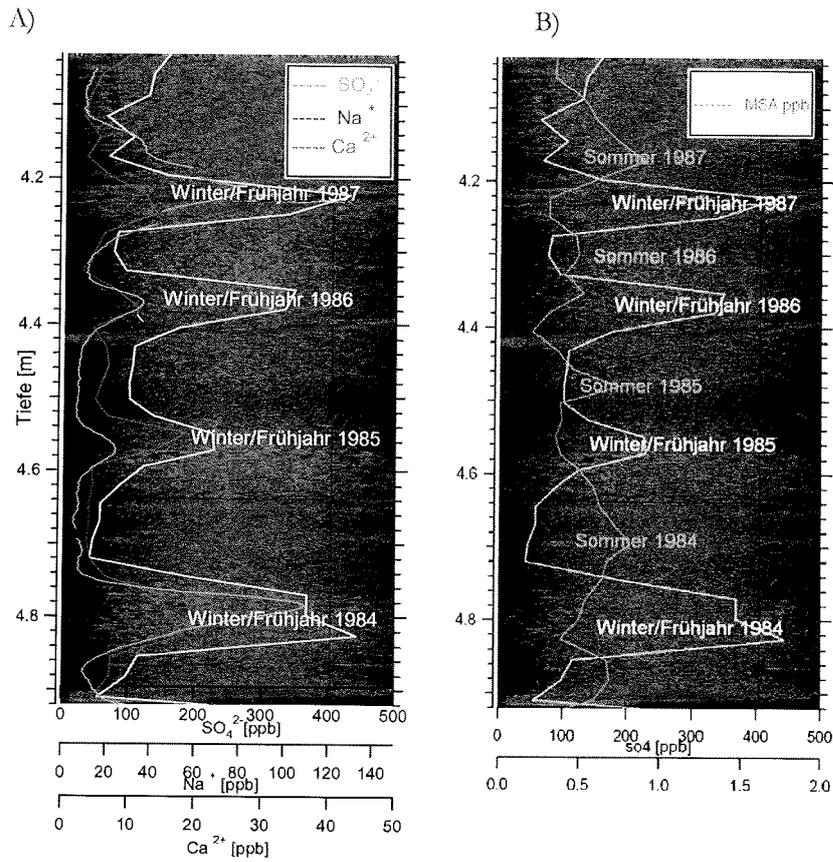


Abbildung 4.1: Line-scan-Aufnahme und saisonaler Gang der im Eiskern B20 gemessenen Spurenstoffkomponenten im Intervall von 4 bis 5 m Tiefe
 A) Sulfat SO_4^{2-} [ppb], Natrium Na^+ [ppb], Calcium Ca^{2+} [ppb]
 B) SO_4^{2-} [ppb], Methansulfonat MSA^- [ppb]

Aufgrund des ausgeprägten Jahresganges des Sulfataerosols im Kern B20 erfolgte die saisonale Separation der Spurenstoffe und der Akkumulationsrate für die hoch aufgelösten Parameter anhand des Anstiegs und der Abnahme der Sulfatflanke, wobei die hohen SO_4^{2-} -Konzentrationen den Einfluss der Luftmassen im Winter/Frühjahr (ca. November-Mai) und die niedrigen Sulfatkonzentrationen die Luftmassen im Sommer/Herbst (ca. Juni-Oktober) widerspiegeln.

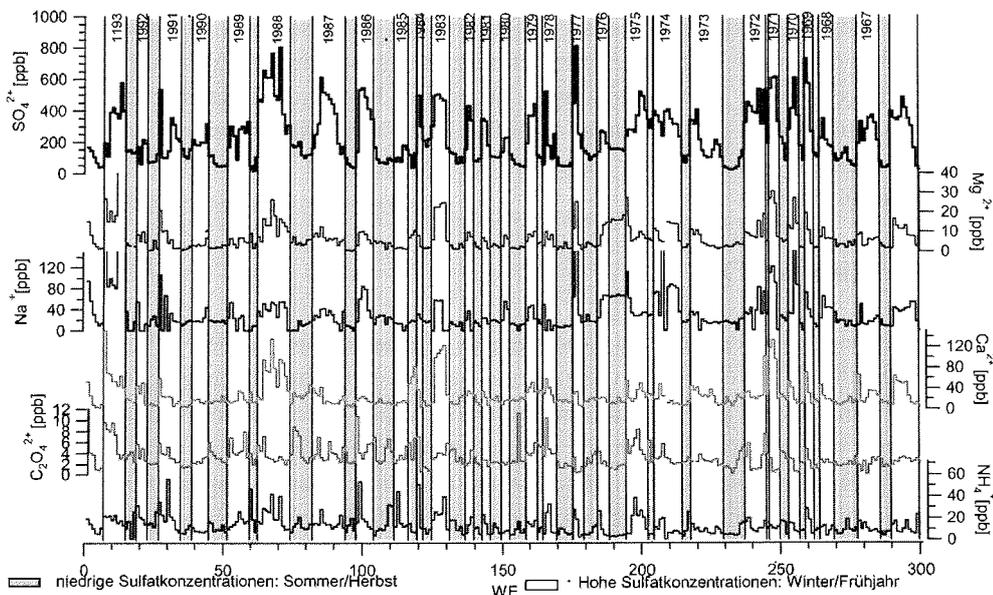


Abbildung 4.2: Saisonale Variation der hoch aufgelösten Firnsequenzen und Separation der Spurenstoffe und der Akkumulationsrate in Winter/Frühjahr und Sommer/Herbst, zeitlich zioniert anhand des Anstiegs und Abnahme der Sulfatflanke (SO_4^{2-})

Die über die letzten 50 Jahre ermittelten jährlichen und saisonalen Sulfatkonzentrationen (Tabelle 4.1) zeigen die erwarteten um Faktor 2 höheren Konzentrationen in der Winter- und Frühjahrszeit. Im Vergleich zur vorindustriellen Phase wurden über die letzten 50 Jahre im Jahresmittel um Faktor vier höhere Sulfatkonzentrationen ermittelt, bedingt durch den anthropogenen Einfluss in diesem Jahrhundert. Selbst die ermittelten Sommer-/Herbstkonzentrationen zeigten mit 100 ppb doppelt so hohe Konzentrationen wie das natürliche SO_4^{2-} -Konzentrationsniveau von 1000-1900 Jahren (siehe Tabelle 4.1).

4.1.2 Methansulfonat (MSA)

Die marin-biogene Schwefelkomponente Methansulfonsäure (Abbildung:4.1b) zeigt einen schwach ausgeprägten Jahresgang mit leicht erhöhten Firnkonzentrationen im Sommer. Dieser wird auf die erhöhte Emission des Vorläufergases Dimethylsulfid während der Algenblüte im Sommer zurückgeführt. Dimethylsulfid wird teilweise in der Atmosphäre zu SO_2 oxidiert. Über einen weiteren Reaktionszweig wird dann gleichzeitig die Methansulfonsäure (MSA) gebildet (Hansson und Saltzmann, 1993). Die über die letzten 50 Jahre ermittelten mittleren saisonalen MSA-Konzentrationen (Tabelle 8) zeigen keine eindeutigen saisonalen Konzentrationsunterschiede und lassen auf Abbau im Firnkern schließen, der möglicherweise mit der langen Lagerungszeit von 8 Jahren verknüpft ist. (siehe auch Abschnitt 4.2 Langzeitvariation).

4.1.3 Nitrat (NO_3^-)

Nitrat zeigt im Vergleich zu SO_4^{2-} einen schwach ausgeprägten Jahresgang mit uneinheitlicher Phasenlage in den hoch aufgelösten Firnsequenzen, so dass im Mittel um die 100 ppb sowohl im Winter/Frühjahr als auch im Sommer/Herbst ermittelt wurde. Eine Ursache für diese geringe Amplitude können nach Fischer et al. (1998) postdepositionäre Veränderungen von reversibel deponiertem HNO_3 durch Austausch mit der Umgebungsluft bzw. Diffusion von HNO_3 im Porenraum sein. Die geringe Akkumulationsrate von 10 cm Wasseräquivalent (WE) pro Jahr und die damit verbundene längere Expositionsdauer der Schneeschichten an der Oberfläche begünstigen einen Gasaustausch mit der Umgebungsluft.

Nur Gebiete auf dem grönländischen Eisschild mit höheren Akkumulationsraten wie in West- (Fischer und Wagenbach, 1996) und Südgrönland (Beer et al., 1991) zeigten rezente deutliche Jahresgänge mit primären Maxima im Sommer und sekundären Maxima im Frühjahr. Das sekundäre Maximum, das dabei im Frühjahr beobachtet wurde, wird auf den zunehmenden anthropogenen Einfluss zurückgeführt. Dabei spielt der Individualverkehr seit Beginn der Industrialisierung eine herausragende Rolle (Fischer, 1997).

4.1.4 Seesalz (Na^+ , Cl^-)

Die Seesalzkomponenten (Na^+ , Cl^- und mit Einschränkung Mg^{2+} , da in Staubpartikeln ebenfalls signifikante Mg^{2+} -Konzentrationen vorhanden sind) zeigen in Übereinstimmung mit anderen Gebieten auf dem grönländischen Eisschild höhere Seesalz-Firnkonzentrationen im Frühjahr und Winter (Abbildung 4.1 und 4.2). Die

mittleren Winter-Frühjahrskonzentrationen sind bei allen Seesalzkomponenten (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) um Faktor zwei höher als die Sommer-Herbstkonzentrationen und spiegeln, wie auch bei den Parametern Sulfat und Kalzium, die jahreszeitliche Variation der nordhemisphärischen Zirkulation wider. Die Produktion von Seesalzaerosol ist in erster Linie von der Windgeschwindigkeit über dem Ozean abhängig (Monohan et al., 1986). Gleichzeitig werden mit der Verschiebung der polaren Front in der Winterzeit bis zu 40 % höhere Windgeschwindigkeiten über dem Nordatlantik ermittelt (siehe auch Abbildung 2.1). Aufgrund der erhöhten Sturmaktivitäten über dem Ozean wird während dieser Jahreszeit erheblich mehr Seesalzaerosol produziert und nach Grönland verfrachtet.

4.1.5 Mineralstaub (Ca^{2+})

Die Kalziumkonzentration zeigt in Abbildung 4.1a und 4.2 ebenfalls einen stark ausgeprägten Jahresgang mit höheren Firnkonzentrationen im Frühjahr und entspricht früheren Beobachtungen aus Nordgrönland (Fischer, 1997) und Zentral- und Südgrönland (Beer et al., 1991, Fischer & Wagenbach, 1996). Außer der Variation der polaren Front ist für das deutliche Frühjahrsmaximum nach Steffensen et al. (1988) zusätzlich der Rückgang der Schneebedeckung in mittleren Breiten und damit eine höhere Quellstärke im Frühjahr verantwortlich.

4.1.6 Ammonium und Ameisensäure (NH_4^+ , CH_3COO^-)

Die Komponenten NH_4^+ und CH_3COO^- zeigten eine uneinheitliche Phasenlage mit Tendenz zu erhöhten Werten im Frühjahr. (siehe Anhang C). Diese Tendenz konnte auch an anderen nördlichen Positionen der Nordgrönlandtraverse beobachtet werden (Fischer, 1997). Dagegen zeigten hoch aufgelöste In-situ-Messungen von Fuhrer et al. (1996) mittels CFA eindeutige NH_4^+ Sommermaxima im Firn auf Summit.

In Anbetracht der relativ hohen Wahrscheinlichkeit gasförmiger Laborkontaminationen der Komponenten Ammonium und Formiate (siehe auch Abschnitt 3.2.4 Messgenauigkeit) ist die uneinheitliche und geringe Amplitude möglicherweise tatsächlich auf den Kontaminationseintrag von Stickstoff- und Formiatkomponenten in die Proben zurückzuführen. Von einer Blanksubtraktion bei den Komponenten wurde im Hinblick auf die Variabilität des mittleren Blankeintrages abgesehen, so dass im folgenden Abschnitt „Langzeitvariationen“ nur singuläre Konzentrationsereignisse betrachtet werden, die deutlich über der mittleren Variabilität des Blankeintrages liegen. Diese singulären

Konzentrationsereignisse werden nach Legrand et al. (1996) auf Waldbrandereignisse aus höheren Breiten zurückgeführt.

4.1.7 Akkumulation/Niederschlagsrate

Durch Abzählen einzelner Schichten in den saisonalen Spurenstoffprofilen konnten saisonale Schneezuträge ermittelt werden. Unter der Annahme, dass eine Sublimation aus der Schneedecke vernachlässigt werden kann (Pomeroy und Jones, 1996) und Winddrift aufgrund der Oberflächentopographie im Untersuchungsgebiet nicht zu einer systematischen Nettoschnee-Verfrachtung führte, kann die Schneeakkumulationsrate als Maß für die jährliche Niederschlagsrate herangezogen werden. Die ermittelten jährlichen Akkumulationsraten von 10 cm Wasseräquivalent (WE) pro Jahr entsprechen den für NO-Grönland typischen niedrigen Akkumulationsraten nördlich von 75 ° Nord (Fischer, 1997; Schwager, 2000).

Die Winter/Frühjahr- als auch die Sommer/Herbstschneezuträge zeigen im Mittel einheitliche Akkumulationsraten um 5 cm WE (Tabelle 4.1). Allerdings zeigt der Schneezutrag eine hohe Variabilität innerhalb unterschiedlicher Jahre mit Standardabweichungen um 2 cm WE/a. Dies gilt sowohl für den Schneezutrag im Winter/Frühjahr als auch im Sommer/Herbst.

Saisonale Variation der Firnkonzentrationen

Ion	C _{jährlich} 1950-1993 Mittelwert [ppb]	Standard- abw. C _{jährlich} [ppb]	C _{sommer/ Herbst} Mittelwert [ppb]	Standard- abw. C _{sommer/ Herbst} [ppb]	C _{sommer/ Frühjahr} Mittelwert [ppb]	Standard- abw. C _{winter} [ppb]	C _{jährlich} Mittelwert 1990-1999 [ppb]
S04 ²⁻	194.97	76.58	123.49	97.90	255.90	114.1	53.8
MSA ⁻	0.72	0.30	0.79	0.55	0.64	0.27	1.5
CL ⁻	63.30	38.3	45.80	37.2	76.8	49.70	31.7
NO3 ⁻	108.5	24.8	110.9	29.9	106.2	32.5	73.3
C ₂ O ₄ ⁻	3.16	1.21	3.13	1.27	2.91	1.24	
HCOO ⁻	5.14	2.04	5.78	3.23	4.51	2.61	
Na ⁺	26.83	13.70	18.32	12.94	38.50	20.70	
NH4 ⁺	11.84	4.54	11.77	5.60	11.79	6.38	
K ⁺	7.24	4.46	6.40	5.19	7.40	5.15	
Mg ²⁺	6.99	4.20	4.39	3.64	9.12	6.75	
Ca ²⁺	19.59	12.89	15.09	8.67	25.51	14.89	
	Akkumulation jährlich Mittelwert [WE]	Standardabw. A _{jährlich} [WE]	A _{sommer/ Herbst} Mittelwert [WE]	Standard- abw. A _{sommer/ Herbst} [WE]	A _{winter/ Frühjahr} Mittelwert [WE]	Standard- abw. A _{winter/ Frühjahr} [WE]	A _{jährlich} Mittelwert 1990-1999 [WE]
	10.11	2.96	5.08	2.07	5.07	1.94	10.00

Tabelle 4.1: Jährliche und saisonale Spurenstoffkonzentrationen und Akkumulationsraten von 1950 bis 1993 sowie deren Standardabweichungen.

4.2 Langzeitvariation

In diesem Abschnitt werde die einzelnen Firnkonzentrationszeitreihen in jährlicher Auflösung über die ca. letzten 1000 Jahre sowie deren geglättete Zeitserie vorgestellt. Deren natürliche Modulation spiegelt die Variation in Transport und Quellverhalten wieder und ermöglicht durch die Kenntnis der natürlichen langzeitlichen Variation eine Bewertung anthropogener Einträge.

4.2.1 Sulfat (SO_4^{2-})

Die folgende Abbildung 4.3 zeigt den jährlichen Sulfatdatensatz sowie die geglättete Zeitserie mittels eines 50-Punkt-binomialen Filters von 1993 bis 1063. Deutlich zu erkennen ist ein signifikanter Anstieg der SO_4^{2-} Konzentration seit 1900, die den vorindustriellen Background von 50 ppb um bis 500 % übersteigt, entsprechend früheren Beobachtungen aus Nordgrönland (Fischer et al., 1998).

So zeigt sich ein erster anthropogener SO_4^{2-} Anstieg ab 1900, mit einem lokalen Maximum um 1920, dem ein Konzentrationseinbruch in den 30er Jahren folgt. Nach Fischer et al. (1997) ist dieser möglicherweise auf den zwischenzeitlichen Rückgang der industriellen Produktion während der Weltwirtschaftskrise in den USA und Europa zurückzuführen. Ab 1950 erfolgt dann eine dramatische Zunahme der SO_4^{2-} Firnkonzentration, die mit ca. 240 ppb im Kern B20 ihren Höhepunkt in den 70er Jahren erreicht. Danach zeigt sich erneut ein Abfall, der vermutlich in der großflächigen Einführung von Abgasentschwefelungsanlagen in Europa und Nordamerika begründet ist.

Im Vergleich zu dem signifikanten anthropogenen Anstieg in diesem Jahrhundert basieren die Modulationen für die vorindustriellen SO_4^{2-} Konzentrationen überwiegend auf prominenten Vulkanausbrüche (siehe auch Abschnitt Datierung). Neben Einträgen von nahe gelegenen isländischen Vulkanen werden eruptive SO_2 -Emissionen über die Stratosphäre nach Grönland transportiert, wo sie sich entsprechend der stratosphärischen Lebensdauer in den auf die Eruption folgenden ein bis zwei Jahren durch überhöhte Sulfatfirnkonzentrationen bemerkbar machen. Aufgrund des kontinuierlichen, nichteruptiven Schwefelausstoßes isländischer Vulkane erfolgt zusätzlich ein ständiger troposphärischer Eintrag. Weiterhin wird SO_2 bei der natürlichen Biomasseverbrennung freigesetzt.

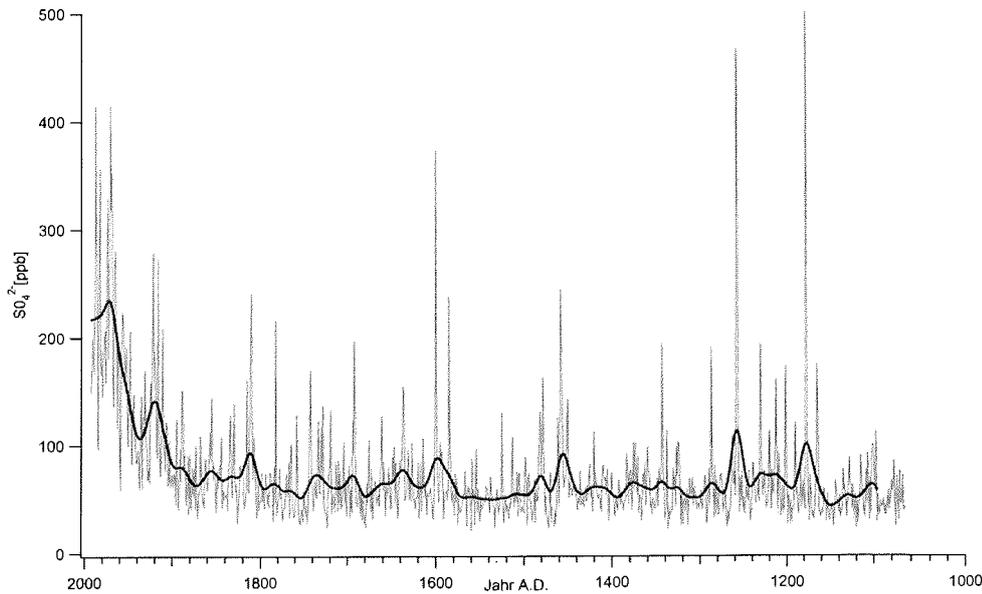


Abbildung 4.3: Langzeitvariation der SO_4^{2-} -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre. Aufgetragen sind die jährlichen Jahresintervalle (dünne Linie), sowie die mittels eines 50-Punkt-binomialen Filters geglättete Zeitserie (dicke Linie). Deutlich zu erkennen ist ein signifikanter anthropogener Anstieg der SO_4^{2-} -Konzentration seit Beginn des 19. Jahrhunderts. Die Modulation der vorindustriellen SO_4^{2-} -Konzentration basiert vorwiegend auf isländischen und prominenten Vulkanausbrüchen.

4.2.2 Methansulfonat (MSA)

Die jährlich aufgelöste biogene Schwefelkomponente Methansulfonsäure zeigt in der folgenden Abbildung 4.4 eine abnehmende Tendenz von 1600 bis 1993. Eine MSA-Konzentrationsabnahme über diesen Zeitraum konnte aber bisher in den nordostgrönländischen Firnkernen nicht beobachtet werden (Fischer, 1997), so dass es möglicherweise, bedingt durch die lange Lagerungszeit des von acht Jahren, zu Abbauprozessen im Firnkern B20 selber kam. Erst in einer Tiefe von ca. 60 m (1600 A.D.), was dem Firn Eisübergang entspricht, wurden die erwarteten mittleren Konzentrationen von 1-2 ppb gemessen.

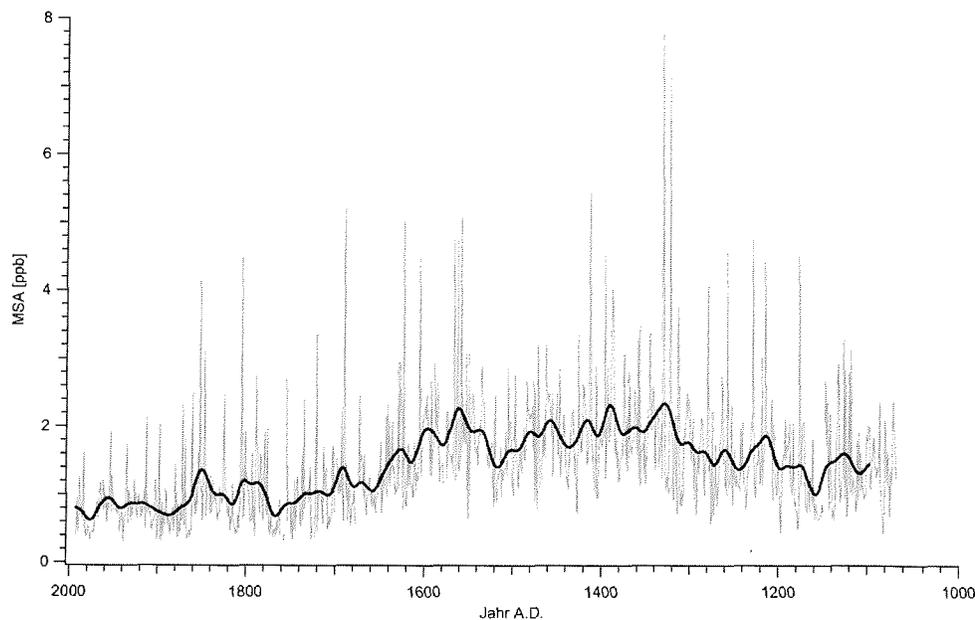


Abbildung 4.4: Langzeitvariation der MSA-Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre. Aufgetragen sind die jährlichen Jahresintervalle (dünne Linie) sowie die mittels eines 50-Punkt-binomialen Filters geglättete Zeitserie (dicke Linie).

4.2.3 Nitrat (NO_3^-)

In Abbildung 4.5 ist das jährliche NO_3^- -Profil sowie die mittels eines 50-Punkt-binomialen Filters geglättete Zeitserie abgebildet. Entsprechend früheren Beobachtungen aus Nordgrönland (Fischer, 1997) sieht man deutlich einen anthropogenen Anstieg der NO_3^- -Firnkonzentration seit der Jahrhundertwende, der jedoch erst seit 1950 das vorindustrielle Niveau (Kern B20 ca. 70 ppb) überschreitet.

Hauptquellen sind seit Beginn der Industrialisierung nach Fischer et al. (1998) und Mayewski et al. (1990) anthropogene Emissionen in mittleren Breiten, wobei der Individualverkehr eine herausragende Rolle spielt. Rezent werden die grönländischen Nitratkonzentrationen vor allem von europäischen Quellen dominiert.

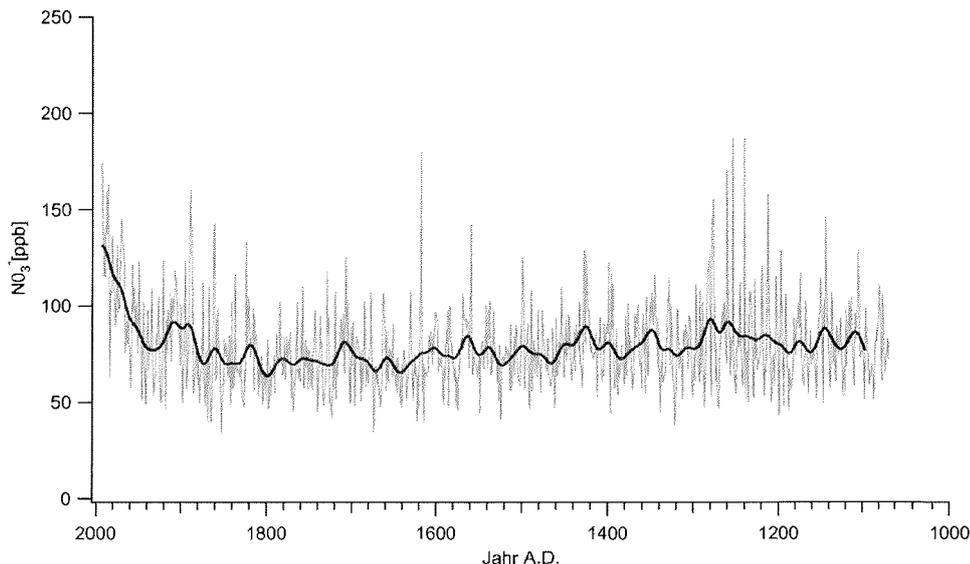


Abbildung 4.5: Langzeitvariation der NO_3^- -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre. Aufgetragen sind die jährlichen Jahresintervalle (dünne Linie), sowie die mittels eines 50-Punkt-binomialen Filters geglättete Zeitserie (dicke Linie). Deutlich zu erkennen ist ein anthropogener Anstieg seit 1950. Die Modulation der vorindustriellen NO_3^- -Konzentration ist nur unzureichend bekannt. In Betracht kommen Biomasseverbrennung, Blitzschlag und NO -Exhalation aus Böden.

Die relativen Beiträge natürlicher Nitratquellen, die zur Modulation der vorindustriellen NO_3^- -Firnkonzentrationen beitragen, sind bisher nur unzureichend bekannt. In Betracht kommen NO -Exhalation aus Böden, Biomasseverbrennung und vor allem Blitzschlag sowie ein Beitrag von stratosphärischem NO_3^- (Wolff, 1995). Schätzungen der entsprechenden Quellstärken differieren jedoch um bis zu zwei Größenordnungen.

Weiterhin zeigten Untersuchungen nach Fischer et al. (1997), dass die ermittelten vorindustriellen NO_3^- -Trendkomponenten aus insgesamt drei Kernen von Nordostgrönland (B16, B18 und B21) über die letzten 500 Jahre keine eindeutige Kohärenz aufwiesen. Dieser Befund wurde auf die HNO_3 -Remobilisierung im Firn zurückgeführt, die neben dem Verlust saisonaler Variationen auch zu einem diffusen Ausgleich längerfristiger Schwankungen führen kann.

Auffällig ist jedoch, dass im Kern B20 der jährlich aufgelöste Datensatz durch singuläre Konzentrationsereignisse geprägt ist. Besonders im Zeitbereich von 1180 bis 1300, während der mittelalterlichen Warmzeit, traten diese singulären Konzentrationsereignisse gehäuft auf, die möglicherweise auf Waldbrandereignisse zurückgeführt werden können.

4.2.4 Komponenten für Waldbrandereignisse (NH_4^+ , CH_3COO^-)

In Abbildung 4.6 sind die NH_4^+ -, CH_3COO^- -Rohdatenprofile über die letzten ca. 1000 Jahre abgebildet. Diese biogenen Komponenten sind durch singuläre Konzentrationsereignisse geprägt, die nach Legrand et al. (1996) auf Waldbrandereignisse aus höheren Breiten zurückgeführt werden können.

In Anbetracht der Gefahr der Laborkontamination dieser Spurenstoffe (siehe auch Abschnitt 3.2.4 Messgenauigkeit und saisonale Variabilität) ist zusätzlich in Abbildung 5.4 das mittels CFA gemessene jährliche NH_4^+ -Profil, welches nach Bigler et al. (2002) datiert wurde, aufgetragen. Die Datierungsgenauigkeit kann für die letzten 1000 Jahre mit +/- 5 Jahren angegeben werden.

Die in der Abbildung 4.6 ermittelten singulären NH_4^+ und CH_3COO^- -Konzentrationsereignisse in den Jahren 1838, 1796 und 1774 konnten auch, mit Variationen von +/- 1 Jahr, im NH_4^+ - und CH_3COO^- -Profil über die letzten 200 Jahre im GRIP Eiskern detektiert werden und spiegeln nach Legrand et al. (1996) großflächige Waldbrandereignisse aus höheren Breiten wieder.

Weitere singuläre NH_4^+ - und CH_3COO^- -Konzentrationsereignisse werden mit einer Datierungssicherheit von +/- 3 Jahren in den Jahren 1562, 1622 und 1629 und gehäuft im Zeitbereich von 1200 bis 1400 ermittelt, die auf eine Zunahme von Waldbränden in höheren Breiten hindeuten und möglicherweise in Zusammenhang mit trockeneren Sommer in den borealen Zone stehen.

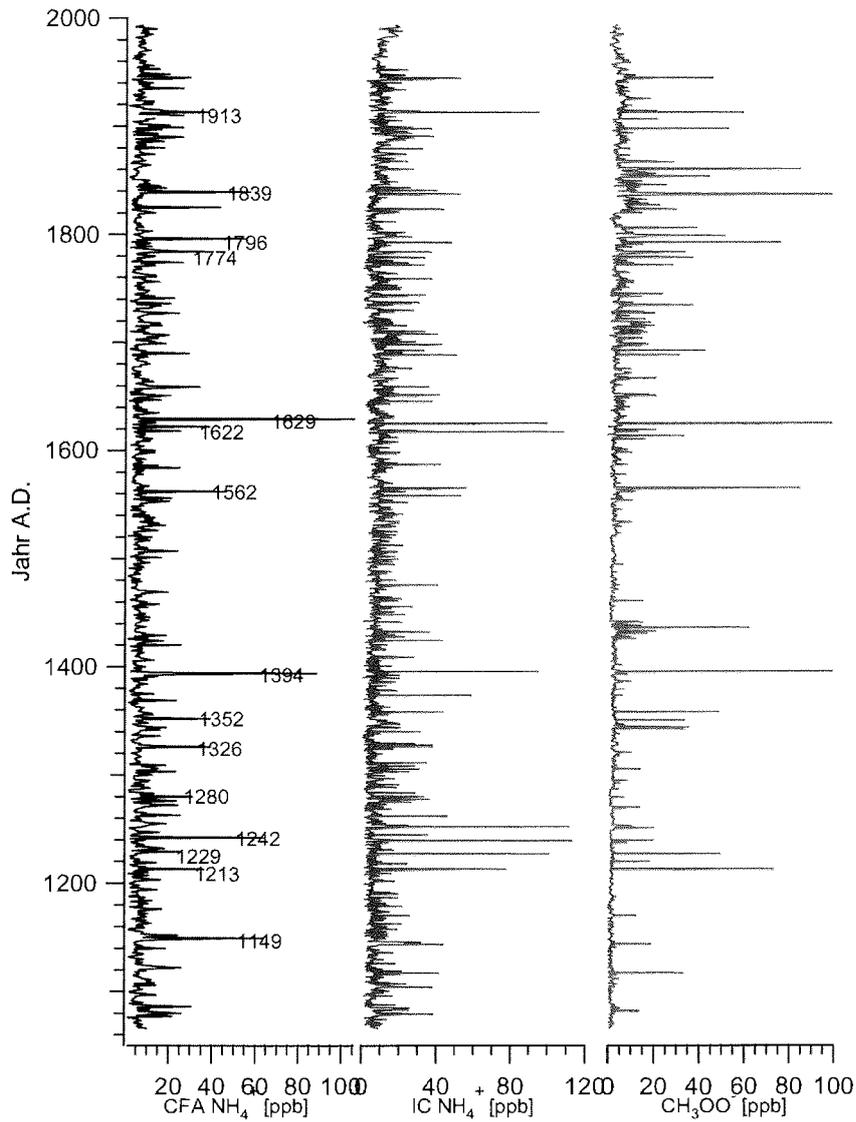


Abbildung: 4.6: Langzeitvariation der NH₄⁺- und CH₃COO-Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre. Aufgetragen sind die jährlichen mittels CFA gemessenen NH₄⁺-Konzentration sowie die Rohdaten der NH₄⁺- und CH₃COO-Konzentrationen die mittels IC ermittelt wurden. Die biogenen Komponenten sind durch singuläre Konzentrationsereignisse geprägt und spiegeln nach Legrand et al. (1996) großflächige Waldbrandereignisse aus höheren Breiten wieder.

4.2.5 Mineralstaub (Ca^{2+})

In Abbildung 4.7 ist die jährliche Ca^{2+} -Konzentration über die letzten ca. 1000 Jahre sowie die geglättete Zeitserie dargestellt. Auffällig ist eine Konzentrationszunahme von 70 % (17.2 ppb) seit Beginn der Industrialisierung im Vergleich zum vorindustriellen Mittel (11.34 ppb) mit einem rapiden Anstieg seit 1950. Eine anthropogene Ca^{2+} Zunahme über diesen Zeitraum konnte aber bisher in den Nordostgrönländischen Firnkernen nicht beobachtet werden (Fischer, 1997). Auf der anderen Seite ist eine Laborkontamination ausgeschlossen, da Konzentrationszunahme von 70 % auch in dem mittels CFA gemessenen Kalziumprofil ermittelt wurde. Ob der Kern B20 besonders sensitiv auf die arktische Luftverschmutzung auf Meeresebene reagiert oder, bedingt durch die lange Lagerungszeit von acht Jahren, es zu Staubeintrag in offene Porenräume des Kerns kam, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

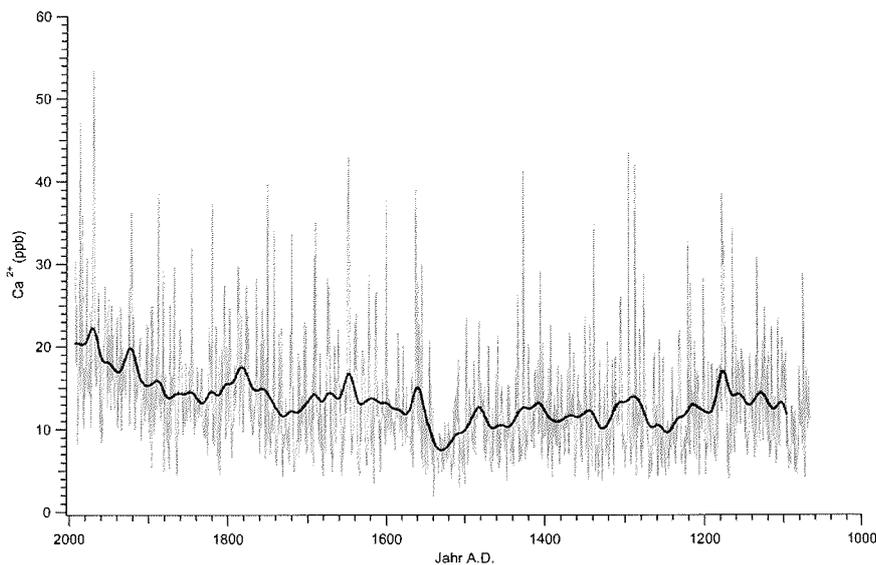


Abbildung 4.7: Langzeitvariation der Ca^{2+} -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre. Aufgetragen sind die jährlichen Jahresintervalle (dünne Linie), sowie die mittels eines 50-Punkt-binomialen Filters geglättete Zeitserie (dicke Linie).

4.2.6 Seesalzkomponenten

In der folgenden Abbildung 4.8 sind die jährlichen Na^+ - und Cl^- -Profile sowie die geglätteten Zeitserien abgebildet. Die beiden Seesalzkomponenten zeigen die er-

wartete signifikante Korrelation von 0.9 sowohl in den saisonalen als auch in den jährlich aufgelösten Datensätzen. Der zeitliche Verlauf der geglätteten Seesalzkomponenten zeigten im Bereich von 1880-1750 um bis zu 60 % erhöhte Werte im Vergleich zum vorindustriellen Mittel, entsprechend früheren Beobachtungen aus Eiskernen von Nordostgrönland (Fischer, 1997).

Die natürlichen Aerosolkomponenten des Seesalzes werden nicht von anthropogenen Emissionen beeinflusst und sind aufgrund ihrer geringen luftchemischen Aktivität zur Beschreibung von natürlichen Variationen wie Änderungen in der Transportstärke besonders gut geeignet (Mayewski, 1994; Fischer, 2001).

Seit Mitte dieses Jahrhunderts wurde allerdings ein zunehmender Chloridüberschuß beobachtet, dessen Ursache möglicherweise die HCl-Volatilisierung durch Reaktion von Seesalzaerosol mit anthropogenen HNO_3 oder $\text{H}_2\text{SO}_4^{2-}$ ist (Legrand et al., 2002). Aus diesem Grunde wird im folgenden Abschnitt „Seesalztransport auf das nordostgrönländische Eisschild verknüpft mit Sturmaktivität und Klimavariationen im Nordatlantik“ zur Identifizierung rezenter relevanter Zirkulationsmuster nur der Natriumrecord in die Betrachtung miteinbezogen.

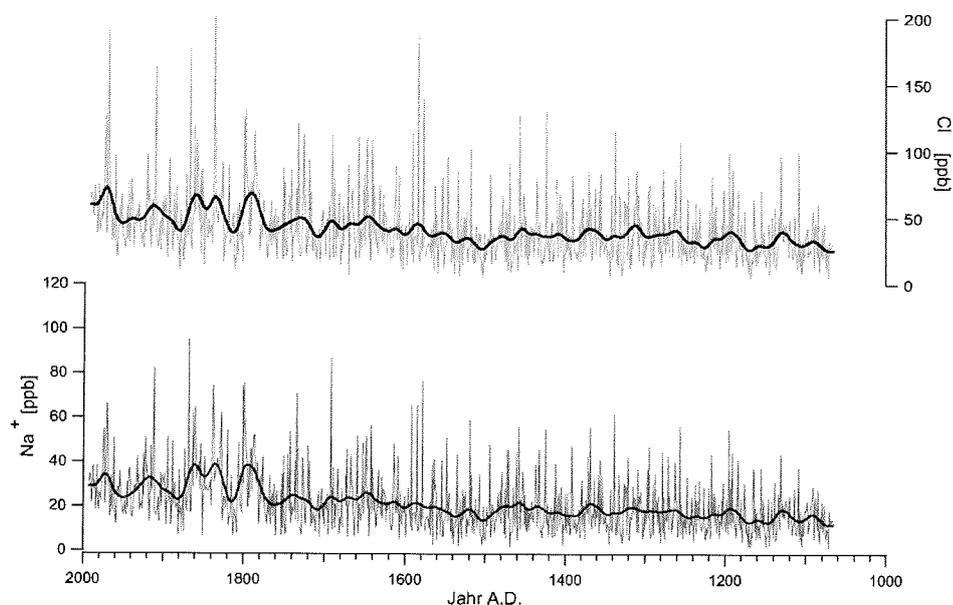


Abbildung 4.8: Langzeitvariation der Cl^- - und Na^+ -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre. Aufgetragen sind die jährlichen Jahresintervalle (dünne Linie), sowie die mittels eines 50-Punkt-binomialen Filters geglättete Zeitserie (dicke Linie). Die Seesalzkomponenten zeigen im Bereich von 1880-1750 um bis zu 60 % erhöhte Werte im Vergleich zum vorindustriellen Mittel

5 Saisonale Depositionsvariation

Das Nettosignal von Aerosolen im Eis wird von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst. Diese sind im Wesentlichen die Quellstärke, der Antransport, die Deposition sowie postdepositionäre Prozesse. Entsprechend spiegeln sich in der saisonalen Variation dieser Spurenstoffe im Eis Änderungen in der Entfernung zur Quelle, unterschiedlicher Luftmasseneinflüsse sowie Änderungen in der Akkumulationsrate wider. In diesem Abschnitt soll die Variation der Akkumulationsrate auf die jährliche und langfristige Spurenstoffdeposition anhand einer Varianzanalyse untersucht werden, um zeitliche Änderungen in den chemischen Parametern von Eiskernrecords eindeutig im Hinblick auf die Netto-Variation in der Atmosphärischen Zirkulation oder im Quellgebiet interpretieren zu können.

5.1 Einfluss der saisonalen Depositionsvariation auf die jährliche Schneekonzentration

Um den Einfluss der saisonalen Depositionsvariation auf die jährliche Schneekonzentration quantifizieren zu können, wurden die jährlichen Schneekonzentrationen als lineare Mischung aus Sommer und Winterschnee angenommen. Die Trennung der Zeitreihen erfolgte anhand des im Abschnitt 4.1 beschriebenen ausgeprägten saisonalen Ganges der Sulfatkonzentration. Die gleichzeitige saisonale Phasenlage der Komponenten Na^+ , Ca^{2+} und SO_4^{2-} in Abbildung 4.1, die durch die jahreszeitliche Variation der nordhemisphärischen Zirkulation (Verschiebung der polaren Front) bedingt ist, ermöglichen eine saisonale Trennung der chemischen Firnkomponenten als auch der Akkumulationsrate in Winter (ca. November bis Mai) und Sommer (ca. Juni-Oktober).

Die jährliche Schneekonzentration (C) kann dann näherungsweise beschrieben werden durch:

$$(1) \quad C = \frac{C_w A_w + C_s A_s}{A_s + A_w}$$

mit der gemittelten jährlichen Schneekonzentration (C), der Schneekonzentration im Winter (C_w), der Schneekonzentration im Sommer (C_s), der Akkumulationsrate im Winter (A_w) und der Akkumulationsrate im Sommer (A_s).

Um die verschiedenen Einflüsse auf die jährliche Schneekonzentration zu prüfen, ist die Fehlerfortpflanzung die Methode der Wahl. Sie ermöglicht die Quantifizierung der Einflüsse von saisonalen Parametern wie der Schneekonzentration im Sommer (C_s) und Winter (C_w) und der saisonalen Akkumulationsrate (A_s , A_w) auf die jährliche Schneekonzentrationen. Die einzelnen partiellen Ableitungen ergeben sich zu:

$$\Delta C = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial C_w} \Delta C_w\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial C_s} \Delta C_s\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial A_w} \Delta A_w\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial A_s} \Delta A_s\right)^2}$$

(2) mit

$$\begin{array}{cccc} \downarrow & \downarrow & \downarrow & \downarrow \\ \frac{\partial C}{\partial C_w} = \frac{A_w}{A} & \frac{\partial C}{\partial C_s} = \frac{A_s}{A} & \frac{\partial C}{\partial A_w} = \frac{A_s}{A^2} (C_w - C_s) & \frac{\partial C}{\partial A_s} = \frac{A_w}{A^2} (C_s - C_w) \end{array}$$

Um den Einfluss des Verhältnisses der Winter- zu Sommerkonzentrationen auf die jährliche Spurenstoffkonzentrationen zu ermitteln, kann (2) umgeschrieben werden zu:

(3)

$$\Delta C = \sqrt{\left(\frac{\partial C}{\partial C_w} \Delta C_w\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial C_s} \Delta C_s\right)^2 + \left(\frac{\partial C}{\partial r} \Delta r\right)^2}$$

mit

$$r = \frac{A_w}{A_s} \quad \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{C_w - C_s}{(1+r)^2}$$

Einflussparameter	Erklärte Teilvarianz [ppb] ² SO ₄ ²⁻	Anteil der Gesamtvarianz [%] SO ₄ ²⁻	Erklärte Teilvarianz [ppb] ² Na ⁺	Anteil der Gesamtvarianz [%] Na ⁺	Erklärte Teilvarianz [ppb] ² Cl ⁻	Anteil der Gesamtvarianz [%] Cl ⁻
C _w	(57,06) ²	54 %	(15,6) ²	68 %	(24,69) ²	62,7 %
C _s	(48,92) ²	39,5 %	(8,20) ²	27 %	(18,51) ²	35,3 %
A _w	(13,78) ²	3 %	(2,31) ²	2,2 %	(2,93) ²	1 %
A _s	(14,67) ²	3,5 %	(2,00) ²	2,4 %	(3,12) ²	1 %
ΔC Gl2	(77,8) ²		(17,8) ²		(31,2) ²	
r	(33,2) ²	16,3 %	(5,05) ²	14,5 %	(7,75) ²	6 %
Einflussparameter	Erklärte Teilvarianz [ppb] ² Mg ²⁺	Anteil der Gesamtvarianz [%] Mg ²⁺	Erklärte Teilvarianz [ppb] ² Ca ²⁺	Anteil der Gesamtvarianz [%] Ca ²⁺	Erklärte Teilvarianz [ppb] ² NO ₃ ⁻	Anteil der Gesamtvarianz [%] NO ₃ ⁻
C _w	(3,27) ²	75 %	(7,23) ²	72,7 %	(15,78) ²	53 %
C _s	(1,77) ²	22 %	(4,21) ²	24,6 %	(14,58) ²	45 %
A _w	(0,42) ²	1,4 %	(0,94) ²	1,2 %	(0,42) ²	1 %
	(0,45) ²	1,6 %	(1,00) ²	1,4 %	(0,45) ²	1 %
ΔC Gl2	(3,76) ²		(8,47) ²		(21,5) ²	
r	(1,18) ²	9,2 %	(2,61) ²	8,9 %	(1,2)	0,3 %

Tabelle 5.1: Untersuchungen der Einflussfaktoren auf die Gesamtvarianz in Firnkonzentrationen. Die einzelnen Einflussfaktoren sind die Schneekonzentration im Winter (C_w), die Schneekonzentration im Sommer (C_s), die Akkumulationsraten im Winter (A_w), im Sommer (A_s) sowie das Verhältnis zwischen Sommer und Winterakkumulation (r).

Für die Zeitreihen des Eiskerns B20 über die letzten 50 Jahre ergeben sich die in der Tabelle 5.1 aufgeführten mittleren Konzentrationen und Standardabweichungen.

Die einzelnen Beiträge zur Varianz ergeben sich aus der Gausschen Fehlerfortpflanzung mittels Gleichung 2 und 3 und verdeutlichen, dass durch die Variation der saisonalen Akkumulationsrate nur ca. 5 % und durch Änderungen in dem Verhältnis zwischen Winter und Sommerakkumulation maximal 16 % der Gesamtvarianz erklärt werden können. Daraus ergibt sich, dass die saisonale Depositionsvariation keinen signifikanten Einfluss auf die jährlichen Spurenstoffkonzentrationen über die letzten 50 Jahre hat.

Die dominanten Parameter, die die Variation der jährlichen Spurenstoffkonzentrationen über die letzten 50 Jahre beeinflussen, sind die deponierten Aerosolkonzentrationen im Schnee, diese erklären nach Gleichung 2 ca. 95 % der Eiskernvarianz. Die interannuale Variation der jährlichen Spurenstoffe Sulfat, Seesalz (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}) und die Mineralstaubkomponente Ca^{2+} werden besonders durch die Aerosolkonzentrationen in der Winter- und Frühjahrszeit beeinflusst, die 60 -76 % der Eiskernvarianz erklärt. Aus diesem Grund werden im Abschnitt 6 (Seesalztransport verknüpft mit Sturmaktivität und Klimavariationen im Nordatlantik) besonders die nordhemisphärischen Zirkulationsmuster und/oder Quelländerungen in der Winter- und Frühjahrszeit betrachtet.

5.2 Depositionsvariation über die letzten 1000 Jahre

In diesem Abschnitt soll die langfristige saisonale Variation der Akkumulationsrate auf die langfristige Spurenstoffdeposition untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die saisonalen Akkumulationsraten für die letzten 1000 Jahre durch die saisonale Separation des hochaufgelösten CFA- Kalziumprofil (siehe auch Datierung) ermittelt. Die Separation erfolgte anhand des Anstiegs und der Abnahme der Calciumflanke und spiegelt, ähnlich wie bei Sulfat, die Niederschlagsrate im Winter/Frühjahr und Sommer/Herbst wider.

Die ermittelten jährlichen Akkumulationsraten von 10 cm WE/a +/- 2 cm über die letzten 1000 Jahre charakterisieren die für NO-Grönland typischen niedrigen Akkumulationsraten. Um den Einfluss einer zeitlichen Änderung auf die Spurenstoffkonzentration (exemplarisch hier die Calciumkonzentration) zu untersuchen, wurden über die letzten 1000 Jahre 30-jährige Mittelwerte sowohl für die jährlichen als auch für die saisonalen Calciumkonzentrationen und Akkumulationsraten gebildet (Abbildung 5.3). Die Korrelationsanalysen in der folgenden Abbildung 5.1

zeigen, dass die Calciumkonzentration hochsignifikant (0.96) mit den Frühjahrs-/Winterkonzentrationen und signifikant (0.82) mit den Sommer-/Herbstkonzentrationen korreliert sind. Im Kontrast hierzu konnten keine signifikanten Zusammenhänge sowohl in der Calciumkonzentration und der Akkumulationsrate als auch im Verhältnis zwischen Akkumulation in Sommer und Winter festgestellt werden. Dies bedeutet für die ermittelte Langzeitänderung im Calcium mit einer Abnahme von 14 ppb auf 8 ppb über die letzten 500 Jahre (Abb.5.3), dass dieser Trend nicht durch die Akkumulationsrate beeinflusst wurde, sondern durch Änderungen in der Aerosolkonzentration.

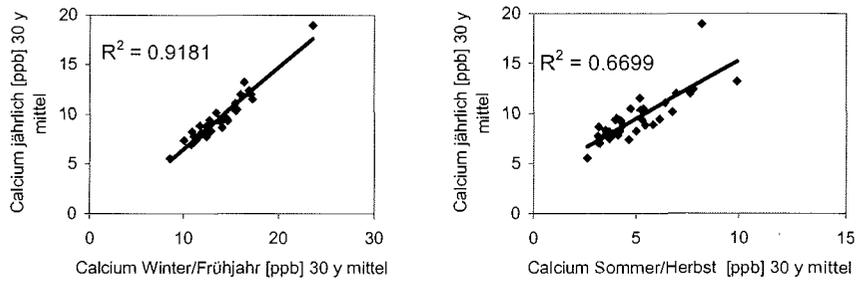


Abb.5.1 Korrelation zwischen 30-jährigen gemittelten jährlichen Calciumkonzentrationen mit a) 30-jährigen gemittelten Winter-/Frühjahrs-Calciumkonzentrationen und b) mit 30-jährigen gemittelten Sommer-/Herbst-Calciumkonzentrationen.

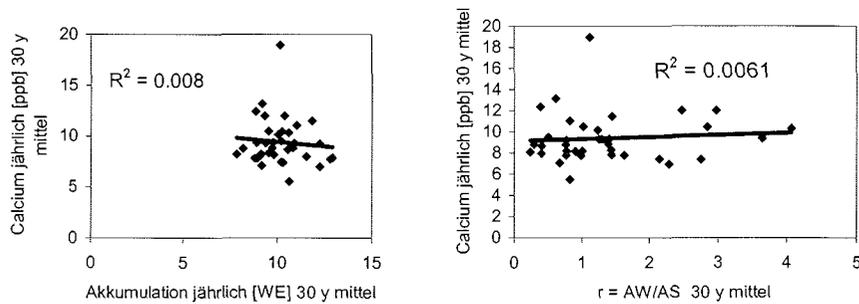


Abb. 5.2: Korrelation zwischen 30-jährigen gemittelten jährlichen Calciumkonzentrationen mit a) 30-jähriger gemittelter Akkumulationsrate und b) mit 30-jährigem gemitteltem Verhältnis zwischen Sommer- und Winterakkumulationsrate.

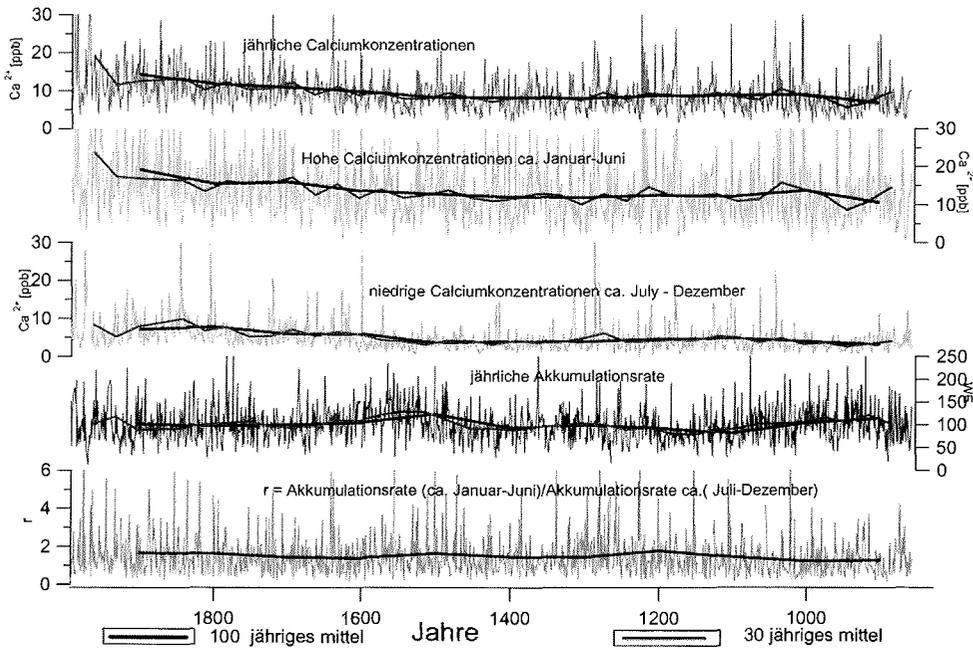


Abb.5.3:Hohe (ca. Januar-Juni) und niedrige Calciumkonzentrationen (ca. Juli-Dezember) sowie die jährliche Akkumulationsrate und das Verhältnis zwischen der Akkumulationsrate im Winter/Frühjahr und Herbst/Winter über die letzten 1000 Jahre.

5.3 Resümee

Die Ergebnisse bezüglich des Einflusses der saisonalen Deposition auf die Konzentrationen der chemischen Spurenstoffe zeigen deutlich, dass nur ca. 10 % der Varianz in der interannualen als auch zeitlichen Variabilität der chemischen Spurenstoffe über die letzten 1000 Jahre durch Änderungen in der Niederschlagsrate (Akkumulation) erklärt werden können. Die dominanten Parameter, die die zeitlichen und langfristigen Spurenstoffkonzentrationen im Eis beeinflussen, sind die Aerosolkonzentration in der Luft. Die jährlichen Sulfat-, Seesalz- (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}), und Mineralstaub- (Ca^{2+}) Konzentrationen im Eis werden vor allem durch die Konzentrationen im Schnee in der Winter- und Frühjahrszeit beeinflusst und erklären 60-70 % der jährlichen Eiskernvarianz, so dass im folgenden Abschnitt vor allem die nordhemisphärischen Zirkulationsmuster aus der Frühjahrs und Winterzeit in die Betrachtung miteinbezogen werden.

6 Seesalztransport auf das nordostgrönländische Eisschild verknüpft mit Sturmaktivität und Klimavariationen im Nordatlantik

Untersuchungen über die natürlichen Klimavariabilitäten der letzten Jahrzehnte und Jahrtausende gewinnen zunehmend an Bedeutung, insbesondere um eine anthropogen induzierte Klimaänderungen beurteilen zu können. Da instrumentale Beobachtungsdaten nur für einen relativ kurzen Zeitraum von etwa 100 Jahren vorhanden sind, sind neben Modellstudien, Paläoarchive wie Baumringe, Korallen, Meeressedimente und Eiskerne von großer Bedeutung.

Bisherige Studien über das Potential von grönländischen Eiskernen zur Rekonstruktion von Klimavariabilitäten wie z. B. der Nordatlantischen Oszillation (NAO) basierten auf Akkumulationsraten und rekonstruierten ^{18}O -Isotopentemperaturen in West- und Zentralgrönland. Appenzeller et al. (1998) konnten einen signifikanten Zusammenhang zwischen der negativen Phase der nordatlantischen Oszillation und hohen Niederschlagsraten in Reanalysedaten und Akkumulationsraten in Eiskernen von Westgrönland feststellen. Untersuchungen nach White et al. (1996) mit einem räumlich gemittelten ^{18}O -Isotopenprofil aus Zentralgrönland (GRIP/GISP) zeigten Korrelation mit dem NAO-Index von -0.3 .

Korrelationsanalysen von Klimazeitreihen und rekonstruierten ^{18}O -Isotopentemperaturen sowie der Akkumulationsrate von Kernen aus Nordostgrönland ergaben hingegen kein klares Bild (Schwager, 2000), da aufgrund der geringen Akkumulationsrate die Kohärenz zwischen den einzelnen Kernen gering war.

In diesem Kapitel soll das Potential von Spurenstoffzeitreihen für die Rekonstruktion von zeitlichen Klimavariationen aus Nordostgrönland geprüft werden, da sie sich auch in Niedrigakkumulationsgebieten durch starke interannuale Variabilität auszeichnen. Insbesondere Seesalzzeitreihen sind geeignet, um großskalige Zirkulationsmuster zu rekonstruieren, da eine anthropogene Quelländerung im Ozean ausgeschlossen werden kann.

Um sowohl die Quellgebiete als auch die Transportwege der Aerosole identifizieren zu können, gibt es verschiedene Ansätze. So können die Antransportwege durch Rückwärtstrajektorien zurückverfolgt werden (Kahl, 1997, siehe auch Abschnitt 2.2.3 Trajektorienstudien für Zentralgrönland). Einschränkend ist hierbei zu sagen, dass die Niederschlagsereignisse, die wesentlich zu einer Abreicherung der Aerosolkomponenten während des Luftmassentransports führen, im Allgemeinen nicht in solchen Untersuchungen berücksichtigt werden.

Eine andere Möglichkeit, um das Potential von Eiskernzeitreihen für zeitliche Variationen in den atmosphärischen Zirkulationsmustern zu prüfen, besteht darin, die interannuale und auch die dekadische Variabilität in Spurenstoffzeitreihen mit atmosphärischen Druckmustern zu vergleichen. Dieser Ansatz wurde für Grönland von Fischer et. al. (2001) erstmalig umgesetzt, indem die interannuale Variabilität von zwei Eiskernen mit räumlich aufgegebenen meteorologischen Reanalyse-Daten (NCEP/NCAR) von 1959-1993 korreliert wurden. Aufbauend auf diesen Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt besonders die jährlichen Anomalien in den Luftdruckmustern betrachtet, die zu extrem niedrigem oder zu extrem hohem Seesalztransport auf das grönländische Eisschild führten.

Um dekadische Klimavariabilitäten in den Seesalzrecords identifizieren zu können, werden diese weiterhin sowohl mit Anomalien in den Oberflächentemperaturen im Ozean (SST) von Kaplan et. al. 1998 (1856-191) als auch mit Anomalien im Bodenluftdruck (SLP) von Jones (1871-1994) über die letzten 120 Jahre verglichen.

6.1 Regionale Repräsentativität von Konzentrationszeitreihen

Um solche Aerosolspezies erkennen zu können, die ein verlässliches Archiv für atmosphärische Klimavariationen darstellen, ist eine signifikante Kohärenz zwischen verschiedenen Eiskernen in einer klimatologisch homogenen Region eine notwendige Voraussetzung. Nur wenn eine solche Kohärenz besteht, ist das Signal-zu-Rauschverhältnis in den entsprechenden Eiskernen ausreichend, um ein Nettoklimasignal eindeutig ableiten zu können. Für die nordgrönländischen Kerne B18, B20 und B21 konnten über die letzten 50 Jahre nur bei den Spurenstoffkomponenten Natrium und Sulfat signifikante Korrelationen ermittelt werden ($R = 0.5$). Die Datierung für die Kerne B18 und B21 wurden wie beim Kern B20 mit einer Multiparameteranalyse ermittelt (Fischer, 2001) und kann über die letzten 50 Jahre mit einem Datierungsfehler von besser als einem Jahr angegeben werden.

Im Fall von Sulfat wird die Variabilität durch den anthropogenen Trend über die letzten 100 Jahre beeinflusst (siehe Abschnitt 4.2) und spiegelt somit primär anthropogene Quelländerungen wider. Dies bedeutet, dass nur Natrium die interannuale Variation für den Antransport und/oder der natürliche Quellstärkenänderungen reflektieren kann. Das bessere Signal-zu-Rauschverhältnis, im Vergleich zu den anderen Aerosolspezies, reflektiert den besonderen Charakter von Seesalzaerosolen hinsichtlich Antransport und Deposition, eng verknüpft mit der zyklonischen Aktivität. Dies führt zur gleichzeitigen Deposition von Seesalzaerosol und Niederschlag.

6.2 Interannuale Variabilität

Um die dominanten Zirkulationsmuster, die für den Seesalztransport verantwortlich sind, herauszuarbeiten, werden nachfolgend die Anomalien und die Varianz der Anomalien in den Luftdruckmustern betrachtet, die in allen drei Kernen (B18, B20, B21) von Nordostgrönland zu extrem hohem (local max) oder zu extrem niedrigem (local min) Seesalztransport auf das nordostgrönländische Eisschild führten (siehe Abbildung 6.1).

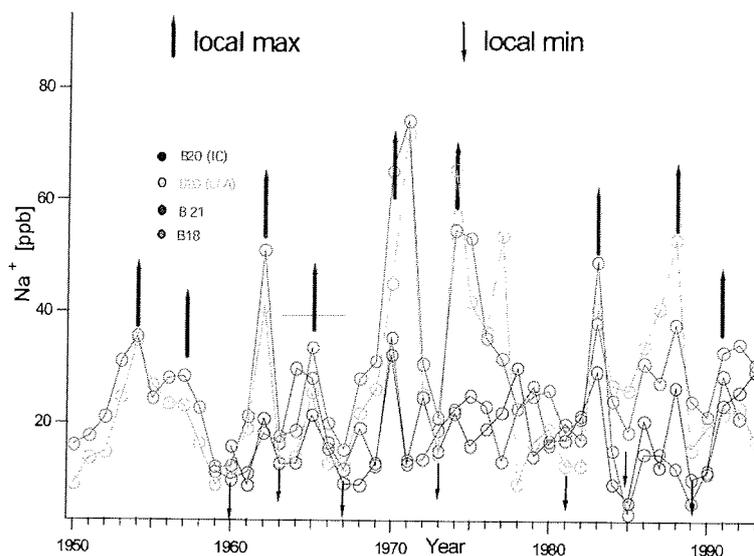


Abbildung 6.1: Extrem hohe (lokales Maximum) und extrem niedrige (lokales Minimum) Seesalzkonzentrationen über die letzten 50 Jahre von drei nordostgrönländischen Eiskernen (B18, 20, 21).

In den Jahren 1954, 1957, 1965, 1970, 1973, 1983, 1988 und 1991 kam es in allen drei Eiskernen zu erhöhtem Seesalztransport nach Grönland (local max). Im Vergleich hierzu wurden in den Jahren 1960, 1963, 1967, 1973, 1981 und 1985 extrem niedrige Seesalzkonzentrationen (local min) ermittelt. Die folgenden Abbildungen 6.2 bis 6.5 zeigen für diese Jahre die Anomalien der gemittelten Luftdruckmuster nördlich 20 ° Nord. Die Luftdruckdaten basieren auf Reanalyse-daten des National Center of Environmental Prediction/National Center of Atmospheric Research (NCEP/NCAR) von 1950 bis 1999.

Da die Obergrenze des grönländischen Eisschildes sich auf ca. 3 km Höhe befindet und somit durch den Aerosoltransport in der freien Troposphäre beeinflusst wird, werden sowohl die Anomalien in den Bodenluftdruckfeldern (SLP) als auch die Luftdruckfelder in der geopotentiellen Höhe auf dem 500-mbar-Niveau (z500), die im Mittel ca. 5 km Höhe entspricht, in die Betrachtung miteinbezogen.

Die jährlichen Natriumkonzentrationen sind zu 68 % von den Luftmassen im Winter und Frühjahr bestimmt (siehe auch Kapitel 5 saisonale Depositionsvariation), so dass über die letzten 50 Jahre besonders die Monate Januar, Februar, März (JFM) betrachtet werden.

Erhöhter Seesalztransport wird häufig in Verbindung gesetzt mit erhöhter Sturmaktivität im Ozean. Dieses spiegelt sich aber nicht notwendigerweise in den jährlichen und saisonalen Druckdaten wieder, sondern manifestiert sich in der höheren Variabilität in den Druckdaten (Fischer, 2001). Die dynamische Sturmaktivität wird normalerweise aus täglichen Druckdaten berechnet, wobei je nach Anwender mit unterschiedlichen Filtermethoden gearbeitet wird. So kann die Sturmaktivität nach Hoskins et al. (1990) mit einem einfachen Bandpassfilter oder nach Wallace et. al. (1988) mit einem digitalen Hochpassfiltern ermittelt werden. Im Folgenden wurde mit einem einfachen Bandpassfilter gearbeitet. Die Fensterbreite lag bei 1-10 Tagen, um die Varianzen, die nicht in Beziehung zur Sturmaktivität stehen, herauszufiltern. Sturmereignisse, die typischerweise den Luftdruck über wenige Tage variieren, werden von diesem Filter jedoch erhalten. Die Varianz dieser bandpassgefilterten Daten stellt somit ein Maß für die Sturmaktivität dar. Danach wurden sowohl jährliche als auch saisonale Mittelwerte der Varianz gebildet, die die dynamische Sturmaktivität an jedem Gitterpunkt ab 20 ° Nord präsentieren.

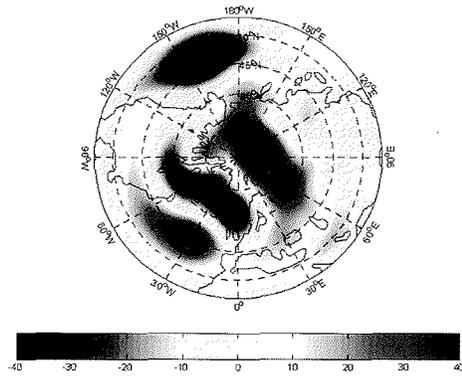


Abbildung 6.2.a): Januar, Februar, März (JFM) Anomalien der geopotentiellen Höhe (m) auf dem 500-hPa-Niveau (z_{500}) für Jahre mit extrem hohen Seesalzkonzentrationen (1954, 1962, 1965, 1970, 1974, 1983, 1988, 1991, 1992). Deutlich zu erkennen ist ein tieferer Druck über dem nordöstlichen Pazifik, Grönland und dem östlichen Nordatlantik im isländischen Raum zusammen mit einem ausgeprägten Hochdruckfeld im Nordatlantik im Bereich der Azoren (zwischen 30° bis 50° Nord).

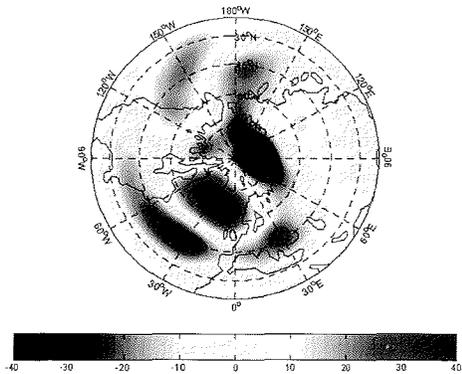


Abbildung 6.2.b): Januar, Februar, März (JFM) Anomalien der geopotentiellen Höhe 500 auf dem 500-hPa-Niveau (z_{500}) für Jahre mit extrem niedrigen Seesalzkonzentrationen (1960, 1963, 1964, 1967, 1973, 1981, 1985, 1989). Die Abbildung zeigt höhere Druckluftanomalien sowohl über Grönland und Island als auch im Nordpazifik und einem tieferen Druck im atlantischen Raum im Bereich der Azoren zwischen 30° und 50° Nord.

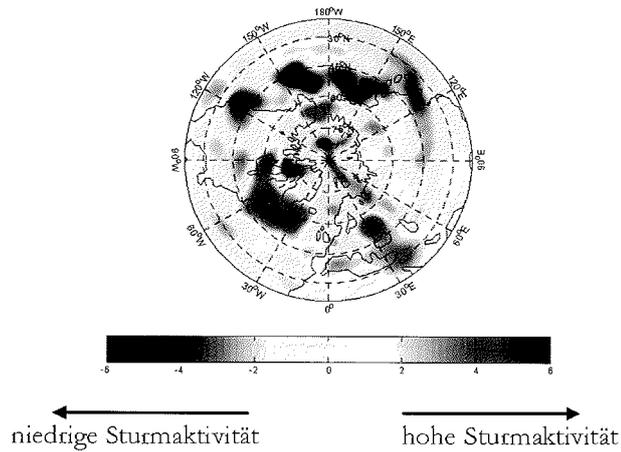


Abbildung 6.3a): Anomalien der bandpassgefilterten Daten (1-10 Tage) auf der geopotentiellen Höhe 500 für Jahre mit extrem hohen Seesalzkonzentrationen (1954, 1962, 1965, 1970, 1974, 1983, 1988, 1991, 1992). Deutlich zu erkennen ist eine erhöhte Sturmaktivität im atlantischen Raum zwischen 45 ° und 60 ° Nord im Nordatlantik.

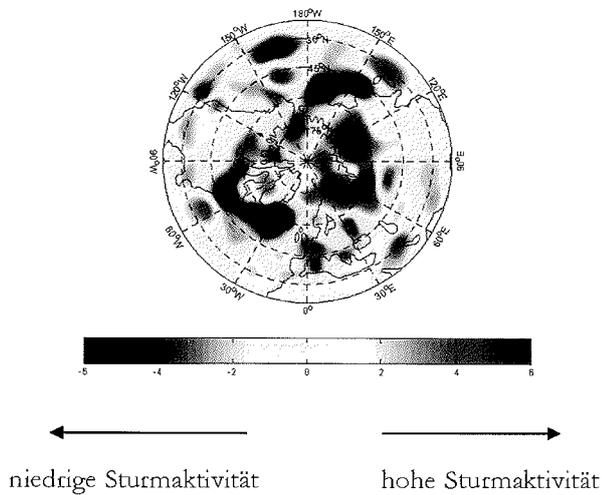


Abbildung 6.3b): Anomalien der bandpassgefilterten Daten (1-10 Tage) auf der geopotentiellen Höhe 500 für Jahre mit extrem niedrigen Seesalzkonzentrationen (1960, 1963, 1964, 1967, 1973, 1981, 1985, 1989). Die Druckanomalien der Varianz zeigen eine geringere Sturmaktivität im Nordatlantik zwischen 45° und 60° Nord und im isländischen Raum.

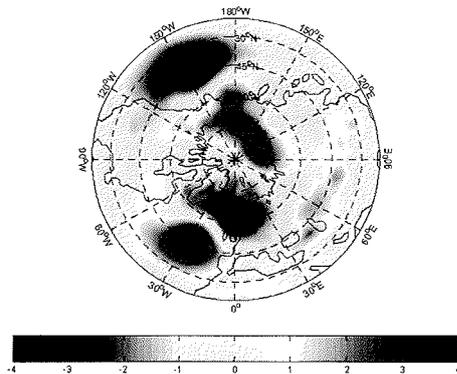


Abbildung 6.4a): Januar, Februar, März (JFM) Anomalien des Bodenluftdrucks für Jahre mit extrem hohen Seesalzkonzentrationen (1954, 1962, 1965, 1970, 1974, 1983, 1988, 1991, 1992). Deutlich zu erkennen ist ein tieferer Druck über dem nordöstlichen Pazifik, Grönland und dem östlichen Nordatlantik im isländischen Raum zusammen mit einem ausgeprägten Hochdruckgebiet im Nordatlantik im Bereich der Azoren (zwischen 30 ° bis 50 ° Nord). Die ermittelte negative Luftdruckanomalie im isländischen Raum und die positive Luftdruckanomalie im Bereich der Azoren sind typisch für die positive Phase der Nordatlantischen Oszillation.

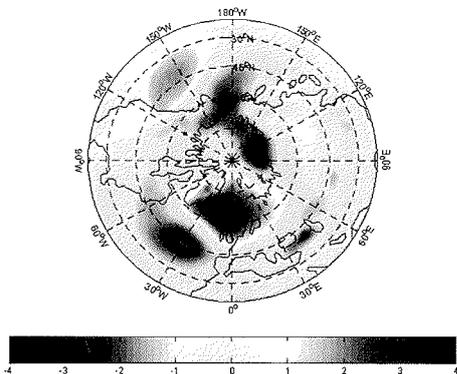


Abbildung 6.4b): Januar, Februar, März (JFM) Anomalien des Bodenluftdrucks für Jahre extrem niedrigen Seesalzkonzentrationen (1960, 1963, 1964, 1967, 1973, 1981, 1985, 1989). Die Abbildung zeigt höhere Druckluftanomalien über Grönland und Island als auch im Nordpazifik und einem tieferen Druck im atlantischen Raum im Bereich der Azoren zwischen 30° und 50° Nord. Die positive Luftdruckanomalie im isländischen Raum zusammen mit negativen Luftdruckanomalien im Bereich der Azoren ist typisch für die negative Phase der Nordatlantischen Oszillation.

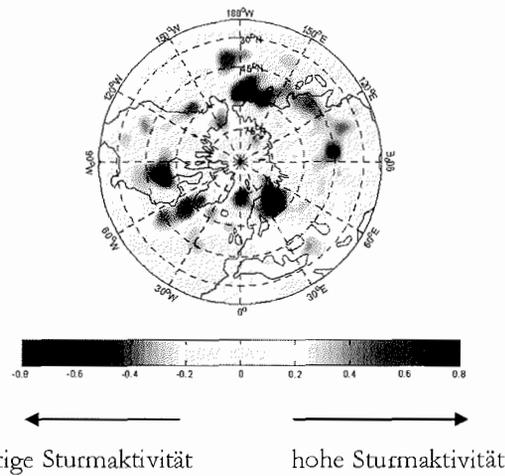


Abbildung 6.5.a): Anomalien der bandpassgefilterten Bodenluftdruckdaten (1-10 Tage) für Jahre mit extrem hohen Seesalzkonzentrationen (1954, 1962, 1965, 1970, 1974, 1983, 1988, 1991, 1992). Die Druckanomalien zeigen eine höhere Sturmaktivität im Nordatlantik.

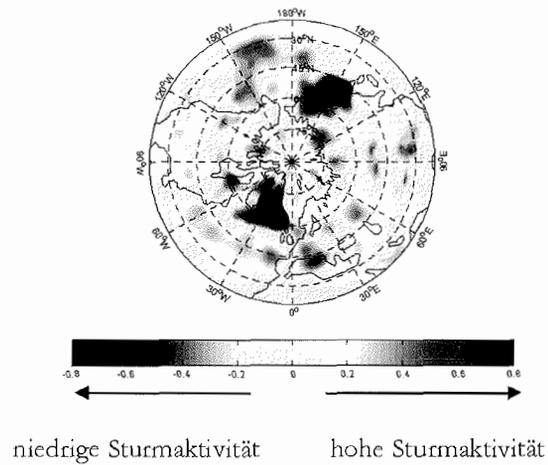


Abbildung 6.5.b): Januar Februar, März (JFM) Anomalien der bandpassgefilterten Bodenluftdruckdaten (1-10 Tage) für Jahre mit extrem niedrigen Seesalzkonzentrationen (1960, 1963, 1964, 1967, 1973, 1981, 1985, 1989). Die Druckanomalien zeigen eine geringere Sturmaktivität im Nordatlantik zwischen 45° und 60° Nord und im isländischen Raum.

Die ermittelten Anomalien der Luftdruckdaten in den Abbildungen 6.2. bis 6.5 zeigen deutlich, dass in den Jahren mit extrem hohen Seesalzkonzentrationen sich sowohl in den gemittelten JFM-Anomalien in den Bodenluftdruckdaten (SLP) als auch in der geopotentiellen Höhe (z500) ein tieferer Druck über dem nordöstlichen Pazifik, Grönland und dem östlichen Nordatlantik im isländischen Raum zusammen mit einem ausgeprägten Hochdruckfeld im Nordatlantik im Bereich der Azoren (zwischen 30° bis 50° Nord) ausbildete. Die ermittelte negative Luftdruckanomalie im isländischen Raum und die positive Luftdruckanomalie im Bereich der Azoren sind typisch für die positive Phase der Nordatlantischen Oszillation (siehe auch Abschnitt 2.2.5 Die Nordatlantische und Arktische Oszillation).

Diese Anomalien in den Luftdruckmustern wie in der positiven Phase des NAO, sind verknüpft mit höherer Sturmaktivität im Nordatlantik zwischen 45 und 60 ° Nord sowohl an der Ozeanoberfläche (SLP) als auch auf der geopotentiellen Höhe z500. Die höhere dynamische Sturmaktivität im Nordatlantik lässt auf erhöhte Produktion von Seesalzaerosolen durch Dispergierung vom Meerwasser, d.h. durch Platzen kleiner Luftblasen, die vor allem in der Gischt von Wellenkämmen entstehen, schließen. Durch die höhere Sturmaktivität bis auf ca. 5 km Höhe (z500) konnten dann die Seesalzaerosole effizient auf das nordostgrönländische Eisschild verfrachtet werden.

In Kontrast dazu stehen die JFM-Luftdruckanomalien in den Jahren mit extrem niedrigen Seesalzkonzentrationen im entgegengesetzten Modus, mit höheren Luftdruckanomalien (SLP und z500) sowohl über Grönland und Island als auch im Nordpazifik und einem ausgeprägten tieferen Druck als im Mittel über dem Atlantik im Bereich der Azoren zwischen 30° und 50° Nord. Diese positiven Luftdruckanomalien im isländischen Raum zusammen mit negativen Luftdruckanomalien im Bereich der Azoren sind typisch für die negative Phase der NAO. Diese Druckfeldanomalien sind verknüpft mit geringerer Sturmaktivität an der Ozeanoberfläche (SLP) zwischen 45° und 60 ° Nord im Atlantik, so dass die Seesalzproduktion aufgrund der geringeren Dispergierung in diesen Jahren abnahm. Auch auf der geopotentiellen Höhe z500 wurde sowohl im ganzen Nordatlantik als auch in Teilbereichen des Nordpazifiks eine geringere Sturmaktivität ermittelt. Besonders die höheren Druckfeldanomalien über Grönland scheinen den Seesalztransport nach Grönland zu blockieren.

Daraus folgt, dass sowohl die erhöhte Seesalzproduktion als auch der Antransport mit erhöhter Sturmaktivität im Nordatlantik zwischen 45 ° und 60 ° Nord direkt verknüpft sind, zusammen mit Luftdruckanomalien wie in der positiven Phase der NAO. Die Nordatlantische Oszillation stellt eine dominante Quelle für die Variabilität atmosphärischer Zirkulationsmuster in der Nordhemisphäre dar und ist

im Winter für ca. 30 % der Temperaturvariabilität in der Nordhemisphäre nördlich von 20 ° N verantwortlich (Hurrell, 1995). Korrelationsanalysen der Kerne B20, 18 und 21 mit dem NAO-Index (Hurrell, 1995) für die Monate JFM zeigen eine positive Korrelation (0.2), die allerdings nicht signifikant ist. Das bedeutet, dass kein direkter linearer Zusammenhang zwischen der Nordatlantischen Oszillation und den Seesalzzeitreihen über die letzten 50 Jahre besteht. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen über Niederschlagsunterschiede zwischen den beiden NAO-Phasen für das Gebiet Grönland von Dorn et al. (2002) mit einem hochaufgelösten Regionalmodell. Die Korrelationskoeffizienten zwischen dem jährlichen Niederschlag und dem NAO-Index sind nach Dorn et al. (2002) in ganz Grönland statistisch nicht signifikant. Allerdings zeigte sich eine positive Korrelation (0.2-0.3) im Nordosten Grönlands wie bei den ermittelten positiven Korrelationskoeffizienten zwischen dem NAO-Index und den jährlichen Seesalzkonzentrationen. Von der Südostküste Grönlands über den zentralen Bereich bis an die Westküste wurde weiterhin eine Zone mit negativer Korrelation ermittelt, wobei sich die höchsten negativen Korrelationen in Süd- und an der Westgrönländischen Küste abzeichneten. Dies ist in Übereinstimmung mit Untersuchungen von Appenzeller et al. (1998) mit ECMWF-Reanalysedaten, wobei aber im Gegensatz zu Dorn et al. (2002) signifikante negative Korrelationskoeffizienten an der Westküste Grönlands ermittelt wurden.

Auch wenn die Korrelationskoeffizienten zwischen den NAO-Index und dem Niederschlag gering sind, lassen sich nach Dorn et al. (2002) und Dethloff et al. (2002) die Niederschlagsunterschiede und der Antransport von Wasserdampf nach Grönland durch die unterschiedlichen synoptischen Aktivitäten erklären, die mit der unterschiedlichen Lage und Intensität des Islandtiefs in den beiden NAO-Phasen in Verbindung stehen.

Nach Chen (1997) lassen sich fünf primäre Zugbahnen identifizieren, die ihren Ursprung im Nordatlantik haben (siehe auch Abschnitt 2.2.4 Sturmaktivität). Die Zyklone bewegen sich überwiegend aus südlichen und westlichen Richtungen auf Grönland bzw. um Grönland herum, wobei nach Dethloff et al. (2002) bei einem ausgeprägten Tiefdruckgebiet in der Labradorsee (wie in der negativen NAO-Phase) mehr Zyklone über der Labradorsee auftreten, die dann entlang der Westküste nach Grönland ziehen. Dies führt zu höherem Niederschlag im Westen von Grönland. In Verbindung mit dieser typischen Zyklonenzugbahn erfolgt nach Chen et al. (1997) häufig auch eine Abspaltung eines zweiten Kerns, der über die Südspitze Grönlands hinweg zieht und auf der Leeseite des grönländischen Eisschildes zu erhöhtem Niederschlag führt.

In Gegensatz zu dem oben genannten ausgeprägten Tiefdruckgebiet über der Labradorsee (wie in der negativen Phase des NAO) treten bei einem ausgeprägten Tiefdruckgebiet über Island (wie in der positiven Phase des NAO) mehr Zyklone über dem östlichen Nordatlantik und vor allem im Bereich des Islandtiefs auf (Dorn et al., 2002; Serreze et al., 1997). Gleichzeitig werden im Bereich von Labrador und über der Barentsee und Karasee weniger Zyklone beobachtet. Dies führt nach Dorn et al. (2002) zu leicht erhöhtem Niederschlag in Nordostgrönland.

Auch in den Jahren mit extrem hohen Seesalzkonzentrationen wurde ein deutlich tieferer Druck im Bereich des Islandtiefs ermittelt zusammen mit einem höheren Druckfeld zwischen 30 und 50 ° Nord (wie in der positiven NAO-Phase). Dieses tiefere Druckfeld über Island führt nach Serreze et al. (1997) zu höherer Sturmaktivität im Nordostatlantik und an der Ostküste von Grönland. Die für den Seesalztransport auf das nordgrönländische Eisschild relevanten Sturmbahnen ziehen dann an der Ostküste von Grönland in das Arktische Becken (Dorn, persönliche Mitteilung). Einschränkend ist aber zu sagen, dass die Sturmbahnen entlang der Ostküste nur von sekundärer Bedeutung sind. Die primären Sturmbahnen bei einem ausgeprägten Islandtief ziehen in annähernd zonaler Richtung von Südwest nach Nordost d.h. nach Nordwesteuropa Dorn et al. (2002).

Zusammenfassend folgt, dass hohe Seesalzkonzentrationen mit erhöhter Sturmaktivität und deren Sturmbahnen im Nordatlantik verknüpft sind, die durch die positive Phase der Nordatlantischen moduliert werden. Besonders die ermittelten tieferen Druckanomalien im isländischen Raum und die damit erhöhte synoptische Aktivität in diesem Gebiet führen zu erhöhtem Seesalztransport auf das nordgrönländische Eisschild. In den Jahren mit niedrigen Seesalzkonzentrationen wurden Druckanomalien ermittelt, die der negativen NAO-Phase entsprachen und mit geringerer Sturmaktivität im Nordatlantik in Verbindung standen.

6.3 Dekadische Variabilität über die letzten 120 Jahre

Aufgrund des Datierungsfehlers von maximal 1 Jahr bzw. aufgrund der interannualen Variabilität der Spurenstoffdeposition ist die jährliche Variation der Seesalzkonzentration nur zum Teil auf großräumige Änderungen der Zirkulation zurückzuführen. Im Falle von längerfristigen (dekadischen) Variationen sollte sich das Signal zu Rauschverhältnis zu Gunsten von Änderungen in Zirkulationsmustern bzw. -intensitäten verändern.

Aus diesem Grunde wird im folgenden Abschnitt der Einfluss solcher Änderungen auf (multi-) dekadische Variationen des Seesalzaerosolexports untersucht. Weiterhin zeigen klimatologische Untersuchungen, dass Klimaänderungen auf dekadischer Zeitskala weniger zu Veränderungen von Zirkulationsmustern wie die NAO führen, sondern eher zu einem vermehrten Eintreten eines bekannten Zirkulationsmodus wie die positive und negative Phase der NAO führen (Corti et al., 1999). Deshalb gewinnt die folgende Analyse an Bedeutung um zeitliche Änderungen in den vorherrschenden Zirkulationsmode anhand der Seesalzaerosolzeitreihen zu rekonstruieren.

Zu diesem Zweck wurden aus den Einzelzeitreihen B18, B20 und B21 eine gemittelte Zeitserie von 1856-1993 der Natriumkonzentration berechnet, um diese mit längerfristigen instrumentellen Daten zu vergleichen. Hierfür wurden aus den einzelnen Kernen dreijährige Mittelwerte berechnet, die dann logarithmiert und normiert wurden, um systematische Konzentrationsunterschiede auszugleichen. Die Normierung erfolgte für jeden einzelnen Kern durch Abziehen des Mittelwertes von den Einzelwerten 1856 bis 1993 und darauf folgende Teilung durch die Standardabweichung.

Um die dominanten Zirkulationsmuster, die für Seesalzanomalien auf der dekadischen Skala verantwortlich sind, hervorzuheben, wurde die Zeitreihe in vier Abschnitte unterteilt (siehe Abbildung 6.6). Die Trennung erfolgte anhand längerer Perioden mit positiven und negativen Seesalzanomalien. Zeitbereiche mit positiven Seesalzanomalien (hohe Natriumkonzentrationen) zeigten sich von 1891-1925 und von 1970-1990, negative Seesalzanomalien (niedrige Natriumkonzentrationen) wurden in den Jahren 1873-1890 und 1925-1969 ermittelt. Für die entsprechenden Zeitabschnitte wurden dann sowohl mittlere Anomalien im Bodenluftdruck (SLP) nach Jones et al. (1987) als auch Anomalien in den Oberflächentemperaturen im Ozean Kaplan et al. (1998) ermittelt. Zusätzlich werden die dekadischen Anomalien der Varianz bandpassgefilterter SLP-Daten über die letzten 50 Jahre in die Betrachtung miteinbeinbezogen, die die dynamische Sturmaktivität reflektieren.

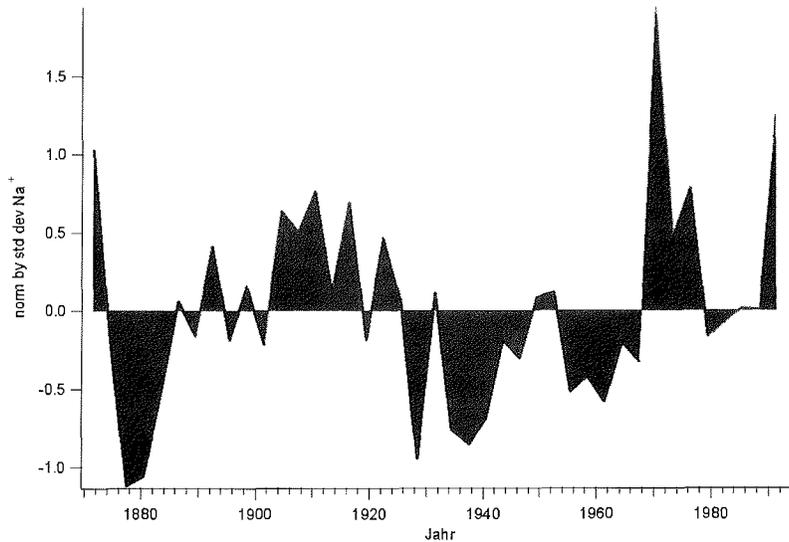


Abbildung 6.6: Gestapelte Zeitreihe der dreijährig gemittelten, logarithmierten und normierten Kerne B18, B20 und B21 von 1856 bis 1993

6.3.1 Dekadische Variabilität über die letzten 50 Jahre (NCEP/NCAR) Reanalyse Daten

Aufgrund der geringen meteorologischen Datendichte über die letzten ca. 120 Jahre konnte die dynamische Sturmaktivität, die typischerweise den Luftdruck über wenige Tage variiert, nicht ermittelt werden. Um diese aber in die Betrachtung der dekadischen Langzeitvariation mit einzubeziehen, werden in der folgenden Abbildung 6.7 und 6.8 die Anomalien der geopotentiellen Höhe auf dem 500-mbar-Niveau (z_{500}) und die Anomalien der Varianz (z_{500}) für den Zeitbereich mit negativen Seesalzanomalien von 1950 bis 1969 mit positiven Seesalz-anomalien von 1970 bis 1990 verglichen. Um die dominanten Zirkulationsmuster hervorzuheben, die für hohe Seesalz-anomalien auf der dekadischen Skala verantwortlich sind, werden weiterhin die gemittelten Anomalien für hohe Seesalz-konzentrationen von 1970 bis 1990 von den Jahren von 1950-1969 mit niedrigen Seesalz-anomalien abgezogen.

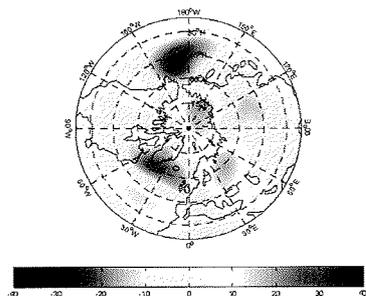


Abbildung 6.7 a) Januar, Februar, März (JFM) Anomalie der geopotentiellen Höhe (m) auf dem 500-mbar-Niveau (z500) für die Jahre mit langfristigen hohen Seesalzkonzentrationen von (1970-1990)

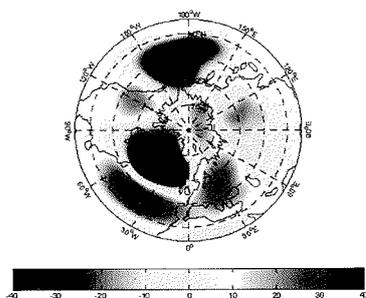


Abbildung 6.7 b): Januar, Februar, März (JFM) Anomalie der geopotentiellen Höhe (m) auf dem 500-mbar-Niveau (z500) für die Jahre mit langfristigen hohen Seesalzkonzentrationen von (1970-1990) minus (1950-1969). Die negative Luftdruckanomalie im isländischen Raum zusammen mit positiven Luftdruckanomalien im Bereich der Azoren ist typisch für die positive Phase der Nordatlantischen Oszillation.

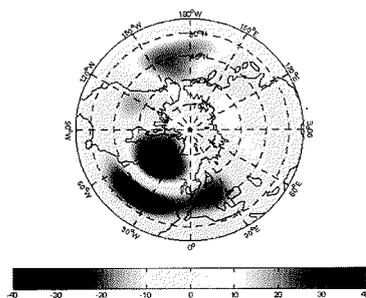


Abbildung 6.7 c) Januar, Februar, März (JFM) Anomalie der geopotentiellen Höhe (m) auf dem 500-mbar-Niveau (z500) für die Jahre mit langfristigen niedrigen Seesalzkonzentrationen von (1950-1969). Die positive Luftdruckanomalie im isländischen Raum zusammen mit negativen Luftdruckanomalien im Bereich der Azoren ist typisch für die negative Phase der Nordatlantischen Oszillation.

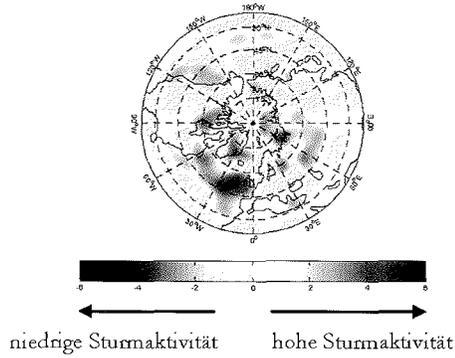


Abbildung 6.8 a) Anomalie bandpassgefilterter Daten (1-10 Tage) der geopotentiellen Höhe (z500) für Jahre mit langfristigen hohen Seesalzkonzentrationen von 1970-1990.

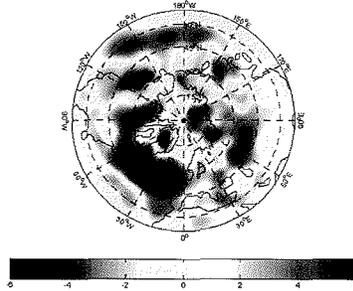


Abbildung 6.8 b) Anomalie bandpassgefilterter Daten (1-10 Tage) der geopotentiellen Höhe (z500) für Jahre mit langfristigen hohen Seesalzkonzentrationen von 1970-1990 minus 1950-1969. Deutlich zu erkennen ist eine erhöhte Sturmaktivität im atlantischen Raum zwischen 45 ° und 60 ° Nord im Nordatlantik.

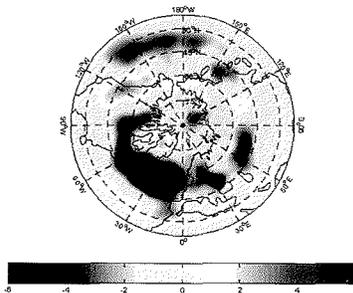


Abbildung 6.8 a) Anomalie bandpassgefilterter Daten (1-10 Tage) der geopotentiellen Höhe (z500) für Jahre mit langfristigen niedrigen Seesalzkonzentrationen von 1950-1969.

Die Abbildungen zeigen deutlich, dass sich in den Jahren mit positiven Seesalzanomalien (hohe Seesalzkonzentrationen) von 1970-1990 in den JFM-Druckanomalien (z500) ein tieferer Druck im isländischen Raum zusammen mit einem ausgeprägten Hochdruckfeld im Nordatlantik im Bereich der Azoren (zwischen 30° bis 50 ° Nord) ausbildete. Diese typische positive NAO-Phase ist verknüpft, mit höherer Sturmaktivität im Nordatlantik zwischen 45 und 60 ° Nord.

Der Zeitbereich mit negativen Seesalzanomalien von 1950-1970 war gekennzeichnet durch geringere Sturmaktivität im Nordatlantik, die mit der typischen negativen Phase der NAO verknüpft ist, mit einem höheren Druck über Grönland und Island als im Mittel und einem ausgeprägten tieferen Druck im Bereich der Azoren zwischen 30 ° und 50 ° Nord.

So sind längerfristige dekadische positive Seesalzanomalien, deren Zeitspanne von den NCEP/NCAR-Reanalyse-Daten abgedeckt werden, verknüpft mit erhöhter Sturmaktivität im Nordatlantik und damit mit der positiven Phase der Nordatlantischen Oszillation. In den Jahren mit negativen Seesalzanomalien wurden Druckanomalien ermittelt, die der negativen NAO Phase entsprachen und in Verbindung mit geringerer Sturmaktivität im Nordatlantik standen. Dieses Ergebnis zeigt deutlich, dass der Zusammenhang zwischen Seesalzexport und Druckluftanomalien bzw. Sturmaktivität sowohl für einzelne Jahre mit extrem hohen Seesalzkonzentrationen als auch auf der dekadischen Zeitskala über die letzten 50 Jahre besteht.

6.3.2 Bodenluftdruckanomalien für die Zeitbereiche mit positiven und negativen Seesalzanomalien über die letzten 120 Jahre

Um dekadische Druckanomalien über die letzten ca. 120 Jahre betrachten zu können, werden im Folgenden die jährlichen Bodenluftdruckdaten (SLP) für die Nordhemisphäre von 1873 bis 1993 nördlich 15 ° Nord untersucht. Die SLP-Daten wurden vom Hadley Centre for Climate Prediction and Research auf deren Internetseite <http://badc.nerc.ac.uk/data> zur Verfügung gestellt. Die Quellen für die Originaldaten werden unter Jones et al. (1987) näher erläutert. Aufgrund der zeitweise längerfristigen Datenlücken über die letzten 120 Jahre in einzelnen Regionen wie über Grönland wurde auf eine räumliche als auch zeitliche Interpolation verzichtet. Es werden nur die jährlich gemittelten Bodenluftdruckdaten in den Gitterpunkten dargestellt, die über den gesamten Zeitbereich von 1873 bis 1993 keine zeitlichen Datenlücken aufwiesen. Weiterhin werden die ermittelten jährlichen SLP-Anomalien mit den jährlichen SLP-Anomalien der

NCEP/NCAR-Reanalyse-Daten über die letzten 50 Jahre verglichen, um ihre Repräsentativität zu überprüfen.

Die folgende Abbildung 6.6 zeigt die jährlichen SLP-Anomalien aus den NCEP/NCAR-Reanalyse-Daten und des Hadley Centre (Jones, 1987) für den Zeitbereich mit negativen Seesalzanomalien von 1950 bis 1969, verglichen mit den positiven Seesalzanomalien von 1970 bis 1990.

In den Jahren mit positiven Seesalzanomalien zeigte sich in den jährlichen SLP-Anomalien bei den NCEP/NCAR-Reanalyse-Daten der erwartete tiefere Druck im isländischen Raum zusammen mit einem ausgeprägten Hochdruckfeld im Nordatlantik im Bereich der Azoren, typisch für die positive Phase der NAO. Allerdings ist die Nordatlantische Oszillation in den jährlichen SLP-Daten schwächer ausgeprägt als bei der Betrachtung der Januar, Februar, März-SLP-Anomalien. Dies beruht darauf, dass die Schwankungen in der großräumigen Strömung über dem Nordatlantik verstärkt im Winter auftreten (siehe auch Abschnitt „Grundlagen NAO“).

Bei den Bodenluftdruckdaten des Hadley Centres (Jones et al., 1987) konnten nur im Bereich des Nordatlantiks lückenlose Zeitreihen von 1873 bis 1993 ermittelt werden, so dass alle weiteren Gebiete in der Nordhemisphäre ausgeblendet wurden. Die Druckanomalien im Nordatlantik zeigten, wie bei der Betrachtung der NCEP/NCAR-Reanalyse-Daten für die Jahre mit positiven Seesalzanomalien einen tieferen Druck im isländischen Raum zusammen mit einem ausgeprägten Hochdruckfeld im Bereich der Azoren, die typischerweise der positiven NAO-Phase entspricht. Dieser Zustand ist allerdings stärker bei 45° N lokalisiert. In den Jahren mit negativen Seesalzanomalien konnte im Nordatlantik das gleiche Druckmuster, wie bei den NCEP/NCAR-Reanalyse-Daten ermittelt werden, das der typischen negativen NAO-Phase entspricht.

Zusammenfassend kann geschlossen werden, dass die Daten des Hadley Centers die räumliche und zeitliche Veränderung des Bodenluftdrucks im Bereich des Nordatlantiks ausreichend gut wiedergeben um dekadische Druckanomalien über die letzten ca. 120 Jahre betrachten zu können.

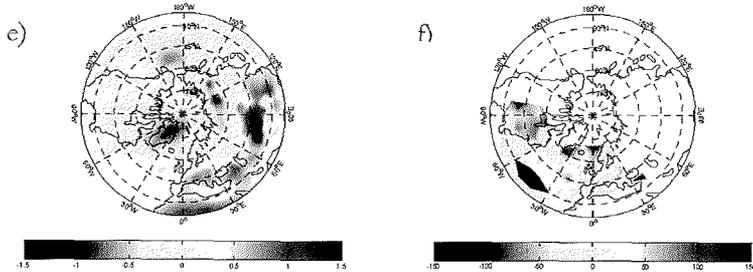


Abbildung 6.9a): Jährliche Bodenluftdruckanomalien (SLP) für längerfristige positive Seesalz-anomalien von 1970-1990 in mbar für e) Bodenluftdruckdaten NCEP/NCAR in mbar f) Bodenluftdruckdaten (Hadley Centre) in mbar *100

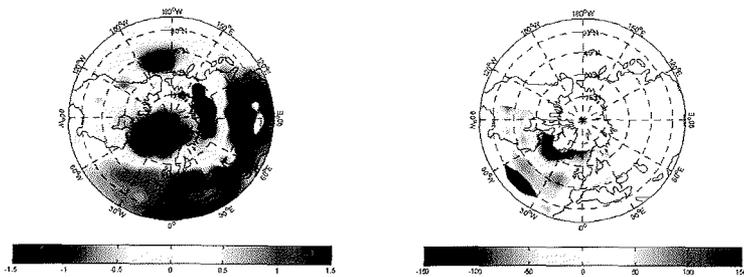


Abbildung 6.9b): Jährliche Bodenluftdruckanomalien (SLP) für längerfristige positive Seesalz-anomalien von 1970-1990 minus 1950-1969 in mbar e) Bodenluftdruckdaten NCEP/NCAR f) Bodenluftdruckdaten (Hadley Centre) in mbar *100

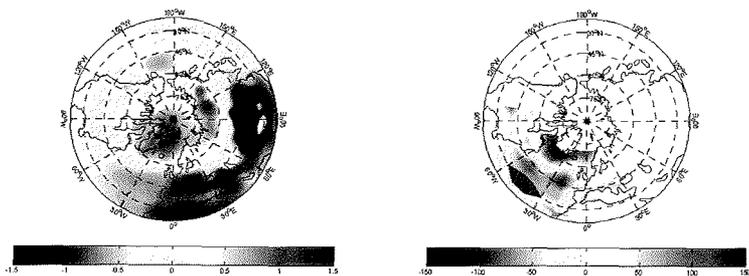


Abbildung 6.9 c): Jährliche Bodenluftdruckanomalien (SLP) für längerfristige negative Seesalz-anomalien von 1950 -1969 e) Bodenluftdruckdaten NCEP/NCAR in mbar f) Bodenluftdruckdaten (Hadley Centre) in mbar*100

Die folgenden Abbildungen 6.10 zeigen die jährlichen SLP-Anomalien für die Jahre mit längerfristigen positiven Seesalzanomalien über die letzten 120 Jahre. Um die dominanten Zirkulationsmuster hervorzuheben, die für hohe Seesalzanomalien auf der dekadischen Skala verantwortlich sind, werden die gemittelten Anomalien für längerfristige positive Seesalzanomalien von den Jahren mit längerfristigen negativen Seesalzanomalien abgezogen. In den Jahren mit positiven Seesalzanomalien von 1891 bis 1925 wurden die gleichen SLP-Anomalien ermittelt wie von 1970-1990, die der positiven Phase der NAO entsprechen. Somit waren längerfristige positive Seesalzanomalien über die letzten 120 Jahre auf der dekadischen Zeitskala verknüpft mit erhöhter Sturmaktivität und deren Sturmbahnen im Nordatlantik, die durch die positive Phase der Nordatlantischen Oszillation verstärkt wurden. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Zusammenhang zwischen Seesalzexport und Druckluftanomalien bzw. Sturmaktivität sowohl auf der interannualen als auch auf der dekadischen Zeitskala besteht.

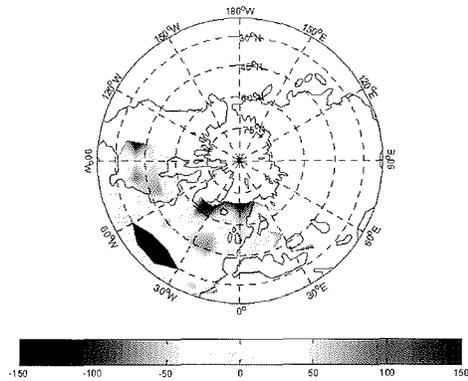


Abbildung 6.10a) Jährliche Bodenluftdruckanomalien (SLP/Hadley Center in mbar*100) für positive Seesalzanomalien von 1970 -1990 minus 1925 -1969.

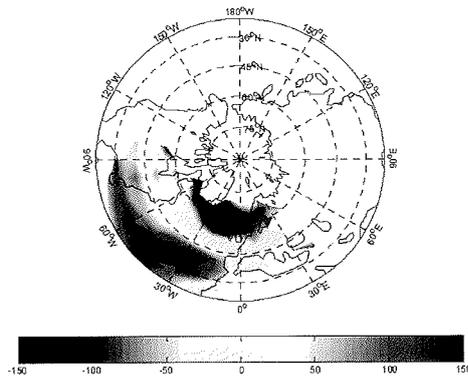


Abbildung 6.10b) Jährliche Bodenluftdruckanomalien (SLP/Hadley Center in mbar * 100) für positive Seesalztransportanomalien von 1891-1925 minus 1873-1890. Deutlich zu erkennen ist die typisch positive Phase der Nordatlantischen Oszillation.

6.3.3 Oberflächentemperaturanomalien für die Zeitbereiche mit positiven und negativen Seesalztransportanomalien über die letzten 120 Jahre

In diesem Abschnitt werden die jährlichen Anomalien in den Oberflächentemperaturen im Ozean (SST) für die entsprechenden Zeitabschnitte mit positiven und negativen Seesalztransportanomalien über die letzten 120 Jahre ermittelt. Die SST-Daten wurden vom NOAA-CIRES Climate Diagnostic Center aus Boulder, Colorado auf deren Internet-Seite unter http://www.cdc.noaa.gov/cdc/data.kaplan_sst.html zur Verfügung gestellt. Nähere Informationen zu diesem Datensatz sind unter Kaplan et al. (1998) zu finden.

Die folgenden Abbildungen 6.11 zeigen die SST-Anomalien für die Jahre mit positiven und negativen Seesalztransportanomalien. In den Jahren mit positiven Seesalztransportanomalien von 1891-1925 und von 1970-1990 wurden kältere Oberflächentemperaturen als im Mittel sowohl im Nordatlantik als auch im Nordpazifik ermittelt. Im Kontrast dazu stehen in den Jahren mit negativen Seesalztransportanomalien von 1873-1890 und von 1925-1969 wärmere Oberflächentemperaturen im Nordpazifik und Nordatlantik. Im Zeitbereich mit längerfristigen positiven Seesalztransportanomalien konnte eine Oberflächenabkühlung um die 0.5° im Nordatlantik zwischen 45° und 60° Nord ermittelt werden.

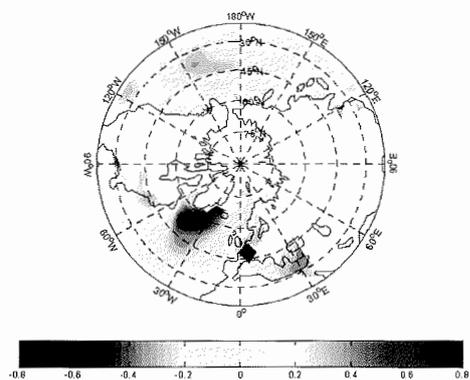


Abbildung 6.11 a) Anomalien in den jährlichen Oberflächentemperaturen im Ozean für längerfristige positive Seesalzanomalien von 1970-1990. Deutlich zu erkennen ist eine Oberflächenabkühlung um die 5 ° Celsius zwischen 45 und 60 ° Nord.

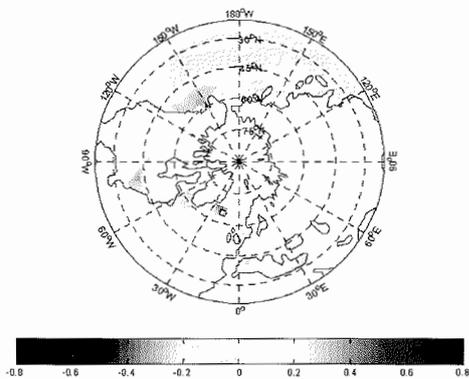


Abbildung 6.11 a) Anomalien in den jährlichen Oberflächentemperaturen im Ozean für längerfristige negative Seesalzanomalien von 1925-1969.

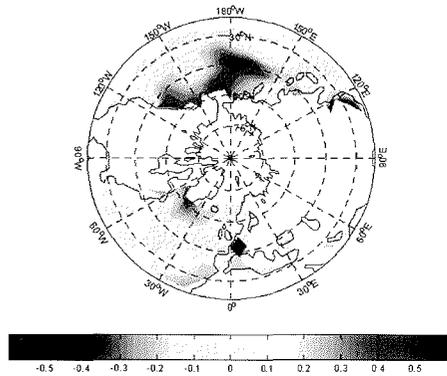


Abbildung 6.11 c) Anomalien in den jährlichen Oberflächentemperaturen im Ozean für längerfristige positive Seesalzanomalien von 1891-1925.

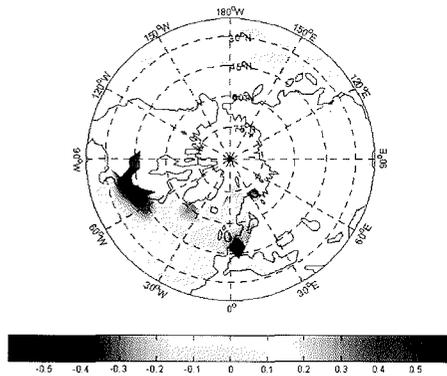


Abbildung 6.11 d) Anomalien in den jährlichen Oberflächentemperaturen im Ozean für längerfristige negative Seesalzanomalien von 1873-1890

Somit wurden in den Phasen mit positiven Seesalzanomalien (positive NAO-Phase) niedrigere Oberflächentemperaturen im Nordatlantik und im Pazifik ermittelt. Diese sind nach Minobe et al. (1997), Hurrell et al. (1995), und Delworth und Mann (2000) mit Änderungen in der Atmosphärenzirkulation verknüpft.

So zeigten Untersuchungen von Hurrell et al. (1995), dass tiefere Druckanomalien im Bereich von Island von 1900 bis 1930 mit stärkeren Windgeschwindigkeiten über den Nordostatlantik verknüpft waren, die in nordöstlicher Richtung zogen und zu wärmeren Wintertemperaturen als im Mittel über großen Teilen von Europa

führten. Auch die Seesalzkonzentrationen von 1900 bis 1930 waren deutlich höher als im Mittel, bedingt durch die höhere Windgeschwindigkeit im Nordatlantik und einem ausgeprägteren Tiefdruckgebiet im isländischen Raum. Zeitgleich wurden tiefere Temperaturen im Nordatlantik ermittelt. Die folgende Abbildung 6.12 verdeutlicht die Kohärenz zwischen Seesalzanomalien und Anomalien in den Oberflächentemperaturen im Atlantik von 1873-1990. So zeigte sich eine signifikante negative Korrelation von -0.5 zwischen den dreijährig gemittelten normierten Seesalzanomalien und den dreijährig gemittelten Oberflächentemperaturen nach Kaplan et al. (1998) des gesamten Nordatlantik (0° - 75° N, 80° W- 0°) über die letzten 120 Jahre. Die Korrelation mit dem dreijährig gemittelten NAO Index von Hurrell et al. (1995) ergab eine positive Korrelation von 0.2, die aber statistisch nicht signifikant ist. Auffällig ist jedoch, dass in den Jahren mit längerfristigen hohen Seesalzanomalien der NAO Index in der positiven Phase und der Nordatlantik sich gleichzeitig durch kältere Oberflächentemperaturanomalien auszeichneten.

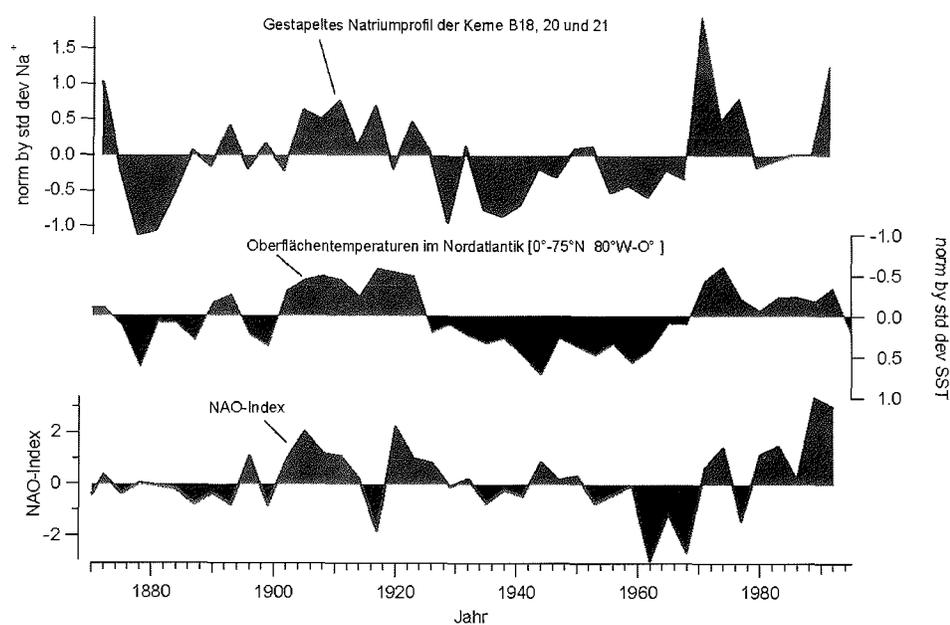


Abbildung 6.12: Zeitreihen von 1873 bis 1991: dreijährig gemittelte, logarithmierte und normierte Na^+ -Konzentrationen der Kerne B18, B20 und B21; dreijährig gemittelte Oberflächentemperaturen im Nordatlantik [0° - 75° N 80° W- 0°] und der dreijährig gemittelter NAO-Index [Dez-März] (Hurrell, 1995)

Diese längerfristige dekadische Variabilität, die sich sowohl in den Seesalzanomalien als auch in den Oberflächentemperaturen im Atlantik abzeichnet, spiegelt sich auch in anderen Zeitreihen wieder. So konnten die ermittelten Änderungen um 1970, als die Oberflächentemperaturen im Nordatlantik von einer warmen Phase in eine kalte Phase umsprangen, in vielen instrumentellen Daten detektiert werden (Grossfeld et al., 2004 in press) und waren korreliert mit der „großen Salz-Anomalie“ (GSA) im Nordatlantik (Dickson, 1988).

Im längerfristigen Trend variieren die Temperaturanomalien im Nordatlantik auf multidekadischer Zeitskala mit einer Periodizität von 50 bis 80 Jahren (Enfield et al. (2001), Deser und Blackmon (1993), Kushnir et al. (1997) und zeichnen sich sowohl in instrumentellen als auch in Proxy-Records aus der Nordhemisphäre ab (Minobe et al., 1997, Delworth und Mann, 2000).

So zeigen Analysen eines Multiproxy-Netzwerks von Mann et al. (1998), bestehend aus jährlich aufgelösten Proxyparametern in Baumringen, Korallen, Eiskernen und instrumentellen Daten, eine signifikante Periodizität um 50 bis 70 Jahre (Delworth und Mann 2000), die in Zusammenhang mit Änderungen in den Oberflächentemperaturen im Nordatlantik für die letzten 330 Jahre gebracht werden. Schwächer ausgeprägt konnte der multidekadische Mode auch in modellierten Bodenluftdruckdaten nachgewiesen werden, die der positiven und negativen Phase der Nordatlantischen Oszillation entsprachen (Delworth und Mann, 2000). Dieser Mode wird in jüngster Vergangenheit auch als Atlantic Multidecadal Oscillation (AMO) bezeichnet (Kerr et al., 2000) und hat nach Enfield et al. (2001) großen Einfluß auf Niederschlagsereignisse über den USA. So wurden während der warmen AMO Phasen von 1860-1880 und von 1940-1960 geringere Niederschlagsereignisse ermittelt als in der kalten AMO Phase von 1905 – 1925 und von 1970-1990. Zurzeit gibt es zahlreiche Diskussionen und Modelluntersuchungen, um zu überprüfen, welchen Einfluss diese natürliche dekadische Variabilität auf das zukünftige Klima hat, insbesondere um eine anthropogen induzierte Klimaänderung beurteilen zu können.

Die Ursachen für diese Interaktion zwischen Atmosphäre und Ozean auf multidekadischer Zeitskala sind aber bislang noch nicht vollständig verstanden. Eine dekadische Rückkopplung zwischen der Ozeanzirkulation im Nordatlantik und der atmosphärischen Zirkulation wurde in gekoppelten Atmosphären-Ozean-Modellen gefunden (so bei Groetzner et al., 1999). Die Schwingungsperiode hängt dabei hauptsächlich von der Anpassungszeit des Ozeans an Änderungen im Windantrieb ab.

Delworth und Mann (2000) konnten in zwei unabhängig voneinander natürlich angetriebenen Atmosphären-Ozean-Modellen die multidekadische Variabilität im Ozean als auch in der Atmosphäre reproduzieren, wobei die Modelle Schwankungen in der thermohalinen Zirkulation miteinbezogen. Rodwell et al. (1999) wie auch Mehta et al. (2000) haben gezeigt, dass ungekoppelte Atmosphärenmodelle, angetrieben mit gemessenen Meeresoberflächentemperaturen und Meereisbedeckung, die beobachteten mehrjährigen und dekadischen Änderungen der NAO reproduzieren können. Insbesondere die Meeresoberflächentemperaturen im Nordatlantik scheinen demnach einen bedeutenden Einfluss auf die NAO zu haben. Andererseits haben Christoph et al. (2000) in Simulationen mit einem gekoppelten Atmosphären-Ozean-Modell festgestellt, dass die NAO eher chaotischer Natur ist und der Einfluss des Ozeans auf die NAO nur eine untergeordnete Rolle spielt. Dekadische Variationen der NAO wären demzufolge zufällig und nicht vorhersagbar.

Auch Modelluntersuchungen nach Kuschnir et al. (2002) gehen davon aus, dass der Ozean nur eine geringe Rolle in der Rückkoppelung zwischen Atmosphäre und Ozean spielt. Dennoch zeigen Modellergebnisse, dass dekadische Variabilitäten durch Rückkoppelungen zwischen der Atmosphäre und dem Ozean möglich sind, was sich auch in der signifikanten Korrelation zwischen dem Seesalzrecord und den Oberflächentemperaturen im Ozean widerspiegelt. Hier sind aber die dominanten Prozesse für den Seesalztransport auf das grönländische Eisschild die erhöhte Sturmaktivität im Nordatlantik und deren Sturmbahnen, die durch die negativen und positiven Phasen der Nordatlantischen Oszillation moduliert werden.

6.4 Resümee

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sowohl auf der interannualen als auch auf der dekadischen Zeitskala Anomalien in den Seesalzkonzentrationen verknüpft waren mit Anomalien in der Sturmaktivität und deren Sturmbahnen im Nordatlantik, die durch die Phasen der Nordatlantischen Oszillation moduliert wurden. Besonders die ermittelten tieferen Druckanomalien im isländischen Raum während der positiven NAO-Phase führten zu höherer Sturmaktivität im Nordostatlantik und an der Ostküste von Grönland. Die im Abschnitt 4.2 „Langzeitvariationen“ ermittelten 60 % höheren Na^+ -Konzentrationen während des 19. Jahrhunderts stehen daher im Zusammenhang mit erhöhter Sturmaktivität und deren Sturmbahnen im Nordatlantik, die durch die positive Phase der Nordatlantischen Oszillation moduliert werden. Dagegen erscheint der Zeitbereich von 1700 bis 1000 als eine Periode, die durch schwächere Sturmaktivität gekennzeichnet ist.

Korrelationsanalysen zwischen den dreijährig gemittelten normierten Seesalz-anomalien über die letzten 120 Jahre zeigten eine negative Korrelation von -0.5 mit den dreijährig gemittelten Oberflächentemperaturen des gesamten Nordatlantik. Diese Kohärenz lässt auf dekadische Rückkoppelungen zwischen den Oberflächentemperaturen im Nordatlantik (SST) und der atmosphärischen Zirkulation schließen.

6.5 Multidekadische Variation (50-70 Jahre)

In diesem Abschnitt soll überprüft werden, ob die im vorherigen Abschnitt ermittelte atlantische multidekadische Variabilität (AMO) über die letzten 120 Jahre mit einer angenommenen Periodizität von 50 bis 70 Jahren (Delworth und Mann, 2000) sich auch im Na⁺- Langzeitrecord über die letzten 1000 Jahre widerspiegelt.

Zu diesem Zweck wurde mit der Wavelet-Analyse nach Torrence und Compo (1998) gearbeitet, da diese Methodik auch Perioden erkennen lässt, die nur kurzzeitig auftreten. Die folgende Abbildung 6.13 zeigt die Wavelet-Analyse der logarithmierten jährlichen Natriumzeitreihe des Kerns B20. Auffällig ist eine signifikante multidekadische aktive Oszillation von 50 bis 80 Jahren im Zeitraum von 1700 bis 1993. Diese Periode liegt ab 1900 am Rande des so genannten *Einflusskegels* (*Cone of Influence, COI*). Perioden außerhalb dieser Grenze können durch Randeffekte beeinflusst sein und sind deshalb mit Vorsicht zu interpretieren (Torrence und Compo, 1998).

Aus diesem Grunde wurde zusätzlich für den Zeitbereich von 1700 bis 1993 eine Maximum-Entropie-Spektralanalyse (MEM) nach Ulrych und Bishop (1975) (Abbildung 6.14) mit den logarithmierten jährlichen Natriumdaten durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass sich über die letzten 300 Jahre eine signifikante Periodik von 50 bis 70 Jahren auf dem 99 % Signifikanzniveau gegenüber dem roten Rauschen heraushebt.

Die im vorherigen Abschnitt ermittelte atlantische multidekadische Variabilität (AMO) mit einer Periodik von 50-70 Jahren zeichnet sich durch eine aktive Phase über die letzten 300 Jahre in der logarithmierten Natriumzeitreihe des Kerns B20 ab. Von 1700 bis 1300 konnte keine aktive Phase der multidekadischen Variabilität ermittelt werden.

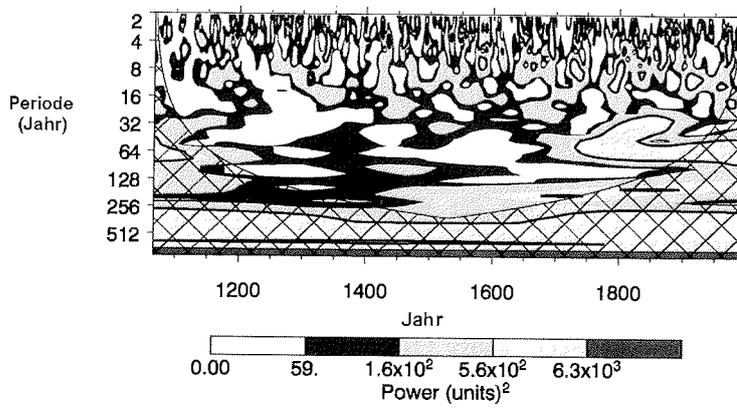


Abbildung 6.13: Lokales Wavelet-Power-Spektrum der Natriumzeitreihe von B20 für den Zeitraum 1066 bis 1993 unter Verwendung des Morlet-Wavelet (Torrence and Compo, 1998). Die linke Achse gibt die Periode in Jahren in logarithmischer Einteilung an. Die untere Achse stellt die Zeitachse dar. Der schraffierte Bereich stellt den Einflusskegel (Cone of Influence, COI) dar. Die schwarzen durchgezogenen Linien stellen die 95 und 99 % Signifikanzniveaus gegenüber dem roten Rauschen dar.

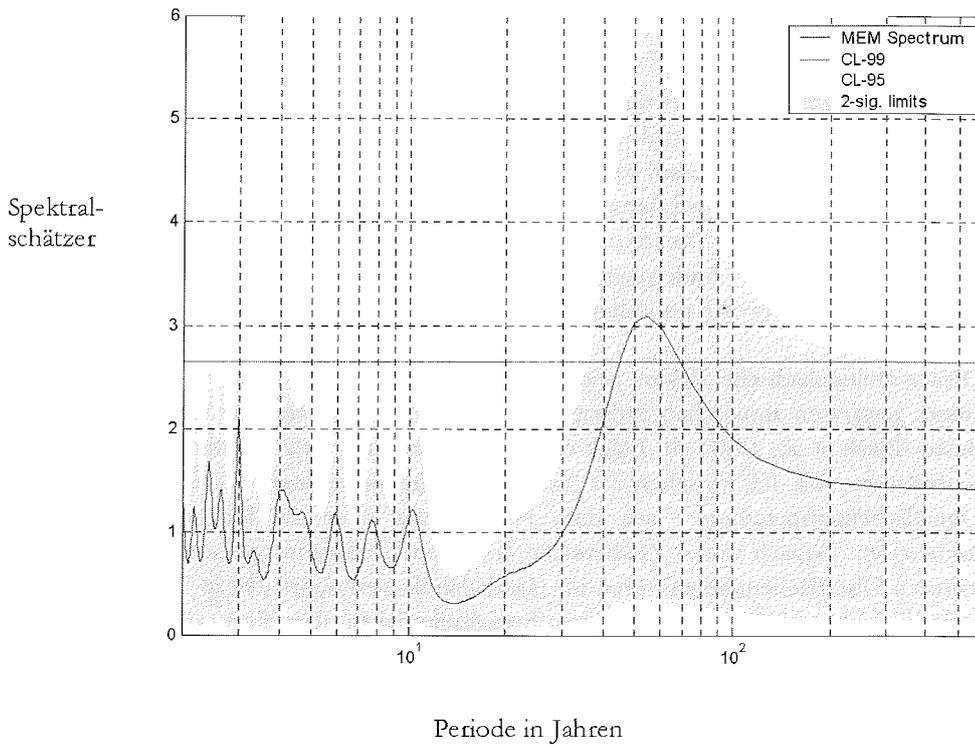


Abbildung 6.14: Maximum-Entropie-Spektralanalyse (MEM) der logarithmierten Natriumzeitreihe von B20 für den Zeitraum von 1700 bis 1993. Die rote Linie stellt das 99 % Signifikanzniveau gegenüber dem roten Rauschen dar. Das Spektrum wurde auf einen autoregressiven Prozess erster Ordnung normiert. Die Maximum-Entropie-Spektralanalyse (MEM) zeigt eine signifikante Periodik von 50 bis 70 Jahren, die sich auf dem 99 % Signifikanzniveau gegenüber dem roten Rauschen heraushebt.

Interessanterweise spiegelt sich dieses Ergebnis auch in Untersuchungen von Minobe et al. (1997) in jährlich ermittelten Oberflächentemperaturen aus Baumringdaten für Nordamerika wider. Die erste EOF (Empirische Orthogonale Funktion) erklärte 48 % der Gesamtvarianz und zeigte im Wavelet-Spektrum signifikante Periodizitäten um die 50 bis 70 Jahre für die ca. letzten 250 Jahre. Danach konnte keine signifikante Periode in diesem Frequenzbereich mehr ermittelt werden. Eine aktive Periode der AMO wurde auch in Untersuchungen nach Delworth und Mann (2000) bis 1650 nachgewiesen, basierend auf einem globalen Multiproxynetzwerk für globale Oberflächentemperaturen über die letzten 1000 Jahre. Die Ergebnisse zeigten weiterhin, dass Variationen in der atlantisch multidekadischen Oszillation möglicherweise mit Änderungen der Tiefenwasserbildung im Nordatlantik verknüpft sind (Delworth und Mann, 2000).

Dieser multidekadische Zyklus zeichnet sich nach Grossfeld et al. (2004) auch in einem gewarteten anoxischen Sedimentrekord aus der südlichen Karibik im Cariaco Basin (Black et al., 1999) ab. Black et al. (1999) konnten eine signifikante negative Korrelation von -0.8 zwischen der Anzahl der Foraminiferenart *G.bulloides* und den Oberflächentemperaturen aus dem Nordatlantik über die letzten 120 Jahre nachweisen. Danach waren Zeitbereiche, in denen *G.bulloides* gehäuft auftrat, mit kälteren Oberflächentemperaturen im Nordatlantik verknüpft. Diese Verknüpfung spiegelte sich auch in den dekadischen Seesalzanomalien über die letzten 120 Jahre wider. Um zu überprüfen, ob über die letzten 1000 Jahre eine Kohärenz zwischen diesen beiden Langzeitreihen auf der multidekadischen Zeitskala besteht, werden im Folgenden sowohl die jährlich aufgelösten Daten (Anzahl der Foraminiferenart *G.bulloides* pro Gramm Sediment) von Black et al. (1999) als auch die jährlich aufgelöste Natriumzeitreihe vom Kern B20 dargestellt. Der Datensatz nach Black et al. (1999) wurde vom NOAA-CIRES Climate Diagnostic Center aus Boulder, Colorado auf deren Internet-Seite unter <http://www.cdc.noaa.gov> zur Verfügung gestellt. Nähere Informationen zu diesem Datensatz sind unter Black et al. (1999) zusammengefasst.

Die folgende Abbildung 6.15 zeigt die bandpassgefilterten Daten vom Cariaco-Basin nach Black et al. (1999) sowie den Natriumrekord des Kerns B20. Für die Filtergewichte wurde die Gaußverteilung verwendet. Die Daten wurden vorher Trend bereinigt und normalisiert. Das Frequenzband lag zwischen 1/50 und 1/100 Jahren, um die Varianzen, die nicht in Beziehung stehen zur Atlantischen Multidekadischen Oszillation, herauszufiltern.

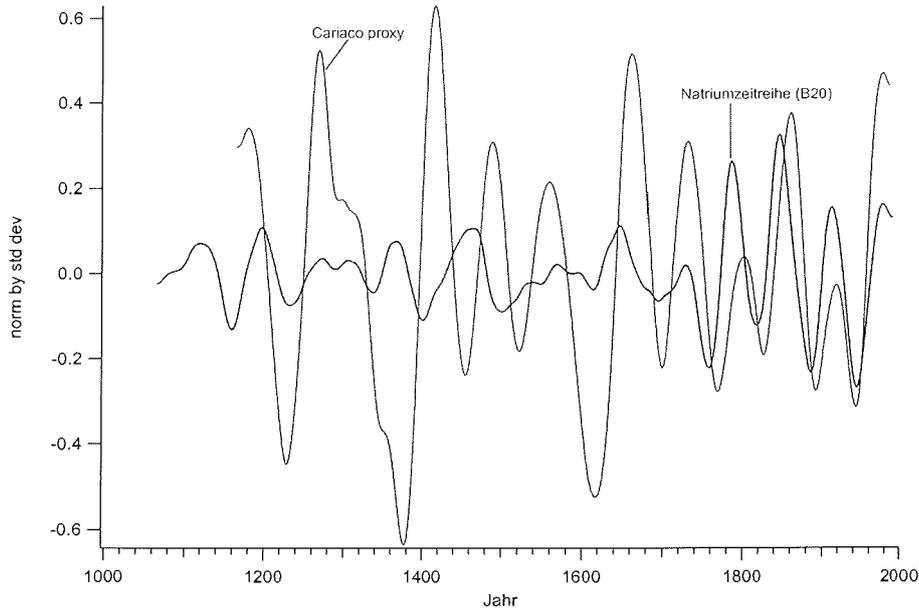


Abbildung 6.15: Bandpassgefilterte Zeitreihen des Cariaco-Proxy (Black et al., 1999) (blaue Linie) und des Natriumrecords B20 (rote Linie). Die jährlich aufgelösten Daten wurden Trend bereinigt, normalisiert und in einem Periodenbereich zwischen 50 und 100 Jahren bandpassgefiltert.

Über die letzten ca. 300 Jahre ist die atlantische multidekadische Variabilität sowohl in dem Seesalzrecord B20 als auch im dem Cariaco-Proxy stark ausgeprägt. Diese Kohärenz spiegelt sich auch in der signifikanten positiven Korrelation von 0.5 ($n=290$) zwischen der bandpassgefilterten Cariaco-Zeitreihe und der bandpassgefilterten Natriumzeitreihe von 1700 bis 1970 wider. Diese Kohärenz bricht aber ab ca. 1700 ab. Zwischen 1200 und 1700 konnte keine signifikante Korrelation ermittelt werden. Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass im Seesalzrecord von Nordostgrönland und im Cariaco-Proxy, wie auch in anderen Proxyparametern eine signifikante Periodizität von 50 bis 70 Jahren ermittelt wurde, die eine natürliche multidekadische Klimavariabilität in der Nordhemisphäre über die letzten 300 Jahre widerspiegelt und möglicherweise mit Änderungen der Tiefenwasserbildung im Nordatlantik verknüpft ist.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden anhand glaziochemischer Zeitreihen eines nordostgrönländischen Eiskerns zeitliche Veränderungen in Spurenstoffemissionen und atmosphärischen Zirkulationsmuster über das letzte Millienium unter besonderer Berücksichtigung der saisonalen Depositionsvariation untersucht. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen Schlussfolgerungen in drei Bereichen zu, die aufeinander aufbauen. Diese betreffen im Wesentlichen die Quantifizierung zeitlicher Änderungen in Deposition, Emission und Atmosphärenzirkulation.

Die Analyse der saisonalen Depositionsvariation bezüglich der chemischen Spurenstoffe zeigte deutlich, dass die interannuale Variabilität als auch Änderungen in der Langzeitvariation der Spurenstoffkomponenten nur zu ca. 10 % durch den Einfluss der saisonalen Depositionsvariation erklärt werden können. Somit können sowohl interannuale als auch zeitliche Änderungen in den Spurenstoffkomponenten eindeutig im Hinblick auf Netto-Variation in der atmosphärischen Zirkulation oder Quelländerungen, die auch anthropogen induzierte Umweltveränderungen beinhalten, interpretiert werden: So zeigen die Nitrat- und Sulfatprofile einen deutlichen anthropogenen Anstieg der Firnkonzentration im Verlauf der letzten zwei Jahrhunderte, entsprechend früheren Beobachtungen aus Nord und Zentralgrönland (Fischer et al., 1998). Im Kern B20 konnte in diesem Jahrhundert um bis zu 5-fach höhere Sulfatkonzentrationen im Vergleich zum vorindustriellen Konzentrationsniveau ermittelt werden. Sie sind durch erhöhte Schwefeldioxid Emissionen aus Industrieländern gemäßigter Breiten bedingt. Die Spurenstoffkomponente Ammonium und die erstmalig in nordostgrönländischen Eiskernen gemessenen Ameisensäure sind über die letzten 1000 Jahre durch singuläre Konzentrationsereignisse geprägt, die nach Legrand (1996) auf Waldbrandereignisse aus höheren Breiten zurückgeführt werden können. Besonders im Zeitbereich von 1200 bis 1400, während der mittelalterlichen Warmzeit, traten diese singulären Konzentrationsereignisse gehäuft auf und weisen auf eine Zunahme von Waldbrandereignissen in höheren Breiten hin, die möglicherweise in Zusammenhang mit trockeneren Sommern in der borealen Zone stehen.

Schließlich konnte durch systematische Untersuchungen mit räumlich aufgelösten meteorologischen Daten das Potential der Spurenstoffprofile aus insgesamt drei Eiskernen von Nordostgrönland zur Rekonstruktion zeitlicher Variationen in atmosphärischen Zirkulationsmustern ermittelt werden. Hierbei zeigt sich, dass insbesondere Seesalzzeitreihen geeignet sind, großskalige Zirkulationsmuster zu

rekonstruieren, da sie sich auch in Niedrigakkumulationsgebieten durch starke interannuale Variabilität auszeichnen und eine anthropogene Quelländerung im Ozean ausgeschlossen werden kann.

Sowohl auf der interannualen als auch der dekadischen Zeitskala sind hohe Seesalzkonzentrationen mit erhöhter Sturmaktivität im Nordatlantik verknüpft, die durch die NAO moduliert werden. Besonders die ermittelten tieferen Druckanomalien im isländischen Raum (wie in der positiven Phase der NAO) und die damit erhöhte synoptische Aktivität in diesem Gebiet führten zu erhöhtem Seesalztransport auf das nordgrönländische Eisschild. Somit können die um 60 % höheren Seesalzkonzentrationen während des 19. Jahrhunderts mit erhöhter Sturmaktivität im Nordatlantik in Zusammenhang gebracht werden. Dagegen erscheint die mittelalterliche Warmzeit als eine Periode, die durch geringere Sturmaktivität gekennzeichnet ist.

Die hier vorgelegten Ergebnisse bestätigen ein spezifisches klimatologisches Regime in NO-Grönland, das sich signifikant von anderen Gebieten des grönländischen Eisschild unterscheidet. So wird dieses Gebiet durch synoptische Aktivität, die mit einem ausgeprägten Tiefdruckgebiet über Island (wie in der positiven NAO-Phase) verknüpft ist, beeinflusst. Dagegen treten nach Dorn (2002) und Appenzeller et al. (1998) bei einem ausgeprägten Tiefdruckgebiet über der Labradorsee (wie in der negativen NAO-Phase) mehr Zykone über der Labradorsee auf, die dann entlang der Westküste nach Grönland ziehen. Dies führt zu höherem Niederschlag in Westgrönland und zeigt einen signifikanten Zusammenhang zwischen Akkumulationsraten in Eiskernen und negativen Phase der nordatlantischen Oszillation (Appenzeller et al., 1998).

Im Hinblick auf weitere anstehende Untersuchungen des Kernmaterials der NGT bieten sich weitere Untersuchungen von Kernen an, die westlich der Hauptfirnscheide liegen. Aufgrund der bis um Faktor 2 höheren Akkumulationsrate (Schwager, 2000) ließe sich zum einen der Zusammenhang zwischen Seesalztransport, Akkumulationsrate und Atmosphärenzirkulation detailliert untersuchen. Zum anderen könnten diese Informationen als direkte Eingangsdaten für die Interpretation von Daten aus der zurzeit durchgeführten NGRIP-Tiefbohrung, die auch westlich der Firnscheide liegt, dienen.

Auf multidekadischer Zeitskala konnte im Zeitbereich von 1700 bis 1990 im Seesalz-Langzeitrekord wie auch in anderen Klima-Proxyparametern eine signifikante Periodizität von 50 bis 70 Jahren ermittelt werden, die eine natürliche

multi-dekadische Klimavariabilität in der Nordhemisphäre widerspiegelt. Die ermittelte Kohärenz zwischen den Seesalzanomalien und den Oberflächentemperaturen im gesamten Nordatlantik über die letzten 120 Jahre lässt auf langfristige Rückkoppelungen zwischen den Oberflächentemperaturen in Nordatlantik und der atmosphärischen Zirkulation schließen. Umfangreiche Studien mit instrumentellen Daten und gekoppelten Klimamodellen deuten darauf hin, dass die multidekadischen Variationen in den Oberflächentemperaturen im Nordatlantik eng verknüpft sind mit Änderungen in der Tiefenzirkulation im Nordatlantik (Delworth und Mann; Wu und Rodwell 2004). Daraus lässt sich basierend auf dem 1000-jährigen Seesalzrecord folgern, dass über die letzten 300 Jahre eine verstärkte und im Zeitbereich von 1700 bis 1000 eine schwächer ausgeprägte Tiefenwasserbildung im Nordatlantik auftrat. Dementsprechend könnten möglicherweise neue Eiskerne aus Nordgrönland, wie die Zeitreihe des Tiefbohrkerns NGRIP, als Archiv für die Rekonstruktion von Variationen in der Tiefenzirkulation im Atlantik und atmosphärischen Zirkulationsmuster verwendet werden.

Während des letzten Glazials wurden schnelle Klimaschwankungen (die so genannten „Dansgaard Oeschger (DO-) Events“) in grönländischen Eiskernen archiviert (Johnsen, 1992). Diese DO-Events konnten ebenfalls deutlich in atlantischen Sedimentrecords ermittelt werden (Bond et al., 1993) und sind nach McManus et al. (1999) mit einer Temperaturabnahme an der Ozeanoberfläche (SST) von 2-5 ° C verknüpft. Schnelle Klimaänderungen waren ebenfalls verbunden mit erheblichen Änderungen im Aerosoltransport nach Grönland. So wurden während der DO-Events um Faktor 5 höhere Seesalzkonzentrationen in der Stadialzeit als in der Interstadialzeit ermittelt (Mayewski et al., 1994). Die Ergebnisse meiner Anomalie-Analyse über die letzten 120 Jahre zeigten, dass eine Verdoppelung der Seesalzkonzentrationen mit einer Oberflächenabkühlung im Nordatlantik von 0.5 ° C verknüpft war. Die ermittelten 5-fach höheren Seesalzkonzentrationen würden somit eine Abkühlung von 2 ° C erklären, wie sie auch am unteren Ende des Sedimentrecords ermittelt wurden. Dieser Vergleich ist aber nur zulässig, wenn die Beziehung zwischen Seesalz und SST auch unter Glazialbedingungen Bestand hat, als sich sowohl die Sturmbahnen als auch die Meereisbedeckung wesentlich änderten.

Zusätzlich wird in letzter Zeit diskutiert, ob „Frostflowers“ eine weitere Quelle für Seesalzaerosole sind (Wolff et al., 2003). Danach sind Zeiten mit hohen Seesalzkonzentrationen wie die Stadial-Zeiten sowohl mit zunehmender Meereisbedeckung als auch mit erhöhter Sturmaktivität im Nordatlantik verknüpft.

8 Literaturverzeichnis

- Appenzeller, C., J. Schwander, S. Sommer, and T. Stocker, The North Atlantic Oscillation and its imprint on precipitation and ice accumulation, *Geophys. Res. Lett.*, 25 (11), 1939-1942, 1998.
- Baldwin, M.P., and T.J. Kunkerton, Propagation of the Arctic Oscillation from the stratosphere to the troposphere, *J. Geophys. Res.*, 104, 30937-30946, 1999.
- Beer, J., R. Finkel, G. Bonani, H. Gaggeler, U. Görlach, P. Jacob, D. Klockow, J. Langway, A. Neftel, H. Oeschger, U. Schotterer, J. Schwander, U. Siegenthaler, M. Suter, D. Wagenbach, and W. Wöflfi, Seasonal variations in the concentrations of ^{10}Be , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , H_2O_2 , ^{210}Pb , ^3H , mineral dust in Greenland snow, *Atmospheric Environment*, 25 (5/6), 899-904, 1991.
- Bigler, M., D. Wagenbach, H. Fischer, J. Kipfstuhl, H. Miller, S. Sommer, and B. Stauffer, Sulphate record from a northeast Greenland ice core over the last 1200 years based on continuous flow analysis, *Annals of Glaciology*, 35, 250-256, 2002.
- Black, D., J.T. Peterson, J.T. Overpeck, A. Kaplan, M.N. Evans, and M. Kashgarian, Eight centuries of North Atlantic Ocean atmosphere variability, *Science*, 286, 1709-1713, 1999.
- Bond, G., W. Broecker, S. Johnson, J. McManus, L. Labeyrie, J. Jouzel, and G. Bonani, Correlation between climate records from North Atlantic sediments and Greenland ice, *Nature*, 365, 143-147, 1993.
- Bromwich, D.H., Q.-S. Chen, Y. Li, and R.I. Cullather, Precipitation over Greenland and its relation to the North Atlantic Oscillation, *Journal of Geophysical Research*, 104, 22103-22115, 1999.
- Chen, Q.-S., D.A. Bromwich, and L. Bai, Precipitation over Greenland retrieved by a dynamic method and its relation to cyclonic activity, *J. Clim.*, 10, 539-570, 1997.
- Clausen, H.B., H. C.U., J. Christensen, C. Schott Hvidberg, D. Dahl-Jensen, M. Legrand, and J.P. Steffensen, *1250 years of global volcanism as revealed by Central Greenland ice cores*, 175-194 pp., Springer-Verlag, Berlin, 1995.

- Corti, S., F. Molteni, and T.N. Palmer, Signature of recent climate change in frequencies of natural atmospheric circulation regimes, *Nature*, 398, 799-802, 1999.
- Delworth, T.L., and M.E. Mann, Observed and simulated multidecadal variability in the Northern Hemisphere, *Climate Dynamics*, 16, 661-676, 2000.
- Deser, C., On the teleconnectivity of the "Arctic Oscillation", *Geophys. Res. Lett.*, 27, 779-782, 2000.
- Deser, C., and M. Blackmon, Surface climate variations over the North Atlantic ocean during winter: 1900-1989, *J.Clim.*, 6 (1743-1753), 1993.
- Dethloff, K., M. Schwager, J. Christensen, S. Kilsholm, A. Rinke, W. Dorn, F. Jung-Rothenhäusler, H. Fischer, J. Kipfstuhl, and H. Miller, Recent Greenland Accumulation Estimated from Regional Climate Model Simulations and Ice Core Analysis, 2002.
- Dorn, W., Natürliche Klimavariationen der Arktis in einem regionalen hochauflösenden Atmosphärenmodell, *Berichte zur Polarforschung*, 416, 2002.
- Enfield, D.B., A.M. Mestas-Nunez, and P.J. Trimble, The Atlantic multidecadal oscillation and its relation to rainfall and river flows in the continental U.S., *Geophys. Res. Lett.*, 28, 2077-2081, 2001.
- Fischer, H., Räumliche Variabilität in Eiskernzeitreihen Nordostgrönlands: Rekonstruktion klimatischer und luftchemischer Langzeittrends seit 1500 A.D., Universität Heidelberg, 1997.
- Fischer, H., and D. Wagenbach, Large scale spatial trends in recent firn chemistry along an east-west transect through central Greenland, *Atmospheric Environment*, 30, 3227-3238, 1996.
- Fischer, H., D. Wagenbach, and J. Kipfstuhl, Sulfate and nitrate firn concentrations on the Greenland ice sheet 1, Large scale geographical deposition changes, *J.Geophys. Res.*, 103, 21,927-21,934, 1998a.
- Fischer, H., D. Wagenbach, and J. Kipfstuhl, Sulfate and nitrate firn concentrations on the Greenland ice sheet, 2, Temporal anthropogenic deposition changes, *J.Geophysical. Res.*, 103, 21,935-21,924, 1998b.

- Friedmann, A., J.C. Moore, T. Thorsteinsson, J. Kipfstuhl, and H. Fischer, A 1200 year record of accumulation from northern Greenland, *Annals of Glaciology*, 21, 19-25, 1995.
- Fuhrer, K., A. Neftel, M. Anklin, and V. Maggi, Continuous measurements of hydrogen peroxide, formaldehyde, calcium and ammonium concentrations along the new GRIP ice core from Summit, central Greenland, *Atmospheric Environment*, 27, 1873-1888, 1993.
- Grötzner, A., M. Latif, and T.P. Barnett, A decadal climate cycle in the North Atlantic Ocean as simulated by the ECHO coupled GCM, *Journal of Climate*, 11, 831-847, 1998.
- Hannsson, M.E., and E. Saltzman, The first Greenland ice core record of methanesulfonate and sulfate over a full glacial cycle, *Geophysical Research Letters*, 20, 1163-1166, 1993.
- Heidam, N., P. Wahlin, and J. Christensen, Tropospheric Gases and Aerosols in Northeast Greenland, *Journal of the Atmospheric Sciences*, 56, 261-277, 1999.
- Heidam, N.Z., The components of the Arctic aerosol, *Atmospheric Environment*, 18, 329-343, 1984.
- Hurrell, J.W., Decadal trends in the North Atlantic Oscillation: regional temperatures and precipitation, *Science*, 269, 676-679, 1995.
- Hurrell, J.W., Y. Kushnir, and M. Visbeck, The North Atlantic Oscillation, *Science*, 291, 603-605, 2001.
- Hurrell, J.W., and H. van Loon, Decadal variations in climate associated with the North Atlantic Oscillation, *Clim. Change*, 36, 301-326, 1997.
- Jaffrezo, J.-L., J.E. Dibb, R.C. Bales, and A. Neftel, Current status of atmospheric studies at Summit (Greenland) and implications for future research., in *Ice core studies of global biogeochemical cycles*, edited by R.J. Delmas, pp. 427-458, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- Johnsen, S.J., H. Clausen, W. Dansgaard, N.S. Gundestrup, C. Hammer, P. Iversen, J. Jouzel, B. Stauffer, and J.P. Steffensen, Irregular glacial interstadials recorded in a new Greenland ice core, *Nature*, 359, 311-313, 1992.

- Kahl, J.D., H. Martinez, C. Kuhns, D. Davidson, J.-L. Jaffrezo, and J.M. Harris, Air mass trajectories to Summit, Greenland: A 44-year climatology and some episodic events, *J. Geophys. Res.*, 102 (26,861-26,876), 1997.
- Kaplan, A., M. Cane, Y. Kushnir, A. Clement, M. Blumenthal, and B. Rajagoplan, Analyses of global sea surface temperature 1856-1991, *Journal of Geophysical Research*, 103 (18), 18,567-18,589, 1998.
- Kerr, R.A., A new force in high-latitude climate, *Science*, 284, 241-242, 1999.
- Kerr, R.A., A North Atlantic climate pacemaker for the centuries, *Sciences*, 288, 1984-1986, 2000.
- Kushnir, Y., W.A. Robinson, I. Blade, M.J. Hall, S. Peng, and R. Sutton, Atmospheric GCM response to extratropical SST anomalies: Synthesis and evaluation, *Journal of Climate*, 15, 2233-2256, 2002.
- Kurz, *Synoptische Meteorologie, Leitfäden für die Ausbildung im Deutschen Wetterdienst* 8, 197 S. pp., Offenbach am Main, 2 Aufl., 1990.
- Legrand, M., and M. De Angelis, Light carbonyl acids in Greenland ice: A record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone, *Journal of Geophysical Research*, 101, 4129-4145, 1996.
- Mayewski, P.A., W.B. Lyons, M.J. Spencer, M.S. Twickler, C.F. Buck, and S. Whitlow, An ice core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate, *Nature*, 346, 554-556, 1990.
- Mayewski, P.A., L.D. Meeker, M.C. Morrison, M.S. Twickler, S.I. Whitlow, K.K. Ferland, D.A. Meese, M. Legrand, and J.P. Steffensen, Greenland ice core signal characteristics: An expanded view of climate change, *Journal of Geophysical Research*, 98 (7), 12839-12847, 1993.
- Mayewski, P.A., L.D. Meeker, S. Whitlow, M.S. Twickler, M.C. Morrison, P. Bloomfield, G.C. Bond, R.B. Alley, A.J. Gow, J. Grootes, D.A. Meese, M. Ram, K.C. Taylor, and W. Wumkes, Changes in atmospheric circulation and ocean ice cover over the North Atlantic during the last 41000 years, *Science*, 263, 1747-1751, 1994.
- McManus, J.F., D.W. Oppo, and J.L. Cullen, A 0.5-million-year record of millennial-scale climate variability in the North Atlantic, *Science*, 283, 971-974, 1999.

- Mehta, V.M., M.J. Suarez, J.V. Manganello, and T.L. Delworth, Oceanic influence on the North Atlantic Oscillation and associated Northern Hemisphere climate variations: 1959-1993, *Geophys. Res. Lett.*, 27, 121-124, 2000.
- Minobe, S., A 50-70 year climatic oscillation over the Northern Pacific and North America, *Geophys. Res. Lett.*, 24, 683-686, 1997.
- Monohan, E.C., D.E. Spiel, and K.L. Davidson, A model of marine aerosol generation via whitecaps and wave disruption, in *Oceanic whitecaps and their role in air-sea exchange processes*, edited by E.C. Monohan, and G. MacNiocaill, pp. 167-174, D. Reidel Publishing Company, 1986.
- Mysak, L.A., and S.A. Venegas, Decadal climate oscillations in the Arctic: A new feedback loop for atmosphere-ice-ocean interactions, *Geophys. Res. Lett.*, 25 (3607-3610), 1998.
- Newhall, C., and S. Self, The Volcanic Explosivity Index(VEI): An estimate of explosive magnitude for historical volcanism, *Journal of Geophysical Research*, 87, 1231-1238, 1982.
- Pomeroy, J.W., and H.G. Jones, Wind-blown snow: SUBLIMATION, transport and changes to polar snow, in *Chemical exchanges between the atmosphere and polar snow*, edited by E.W. Wolff, and R.C. Bales, pp. 453-489, Springer Verlag, Berlin, 1996.
- Renfrew, Polar lows, in *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, edited by J. Holton, 2003.
- Schwager, M., Eisbohrkernuntersuchungen zur räumlichen und zeitlichen Variabilität von Temperatur und Niederschlagsrate im Spätholozän in Nordgrönland, *Berichte zur Polarforschung*, 362, 2000.
- Serreze, M.C., Arctic Climate, in *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, edited by J. Holton, pp. 146-155, 2003.
- Serreze, M.C., J.E. Box, B. R.G., and J.E. Walsh, Characteristics of Arctic synoptic activity, *Meteor. Atmos. Phys.*, 51, 147-164, 1993.
- Serreze, M.C., F. Carse, B. R.G., and R. J.C., Icelandic low cyclone activity: Climatological features, linkages with the NAO, and relationships with recent recent changes in the Northern Hemisphere circulation, *J.Clim.*, 10, 453-464, 1997.

- Serreze, M.C., J.E. Walsh, F.S. Chapin, T. Osterkamp, M. Dyurgerov, V. Romanovsky, W.C. Oechel, J. Morison, T. Zhang, and R.G. Barry, Observational evidence of recent change in the northern high-latitude environment, *Climatic Change*, 46, 159-207, 2000.
- Shindell, D.T., R.L. Miller, G.A. Schmidt, and L. Pandolfo, Simulation of recent northern winter climate trends by greenhouse-gas forcing, *Nature*, 399, 452-455, 1999.
- Steffensen, J.P., Analysis of the seasonal variation in two central Greenland firn cores, *Annals of Glaciology*, 10, 171-177, 1988.
- Thompson, D.W.J., and J.M. Wallace, The Arctic Oscillation signature in the wintertime geopotential height and temperature fields, *Geophysic. Res. Lett.*, 25, 1297-1300, 1998.
- Torrence, C., and G. Compo, A practical guide to wavelet analysis, *Bulletin of the American Meteorological Society*, 79, 61-78, 1998.
- Wallace, J.M., North Atlantic Oscillation/annular mode: Two paradigms-one phenomenon, *Q.J.R.Meteorol.Soc.*, 126, 791-805, 2000.
- White, J., D. Barlow, P. Fischer, J. Grootes, J. Jouzel, S. Johnsen, M. Stuiver, and H. Clausen, The climate signal in stable isotopes of snow from Summit, Greenland: Results of comparison with modern climate observations, *Journal of Geophysical Research*, 102 (C12), 26452-26439, 1997.
- Wilhelms, F., J. Kipfstuhl, H. Miller, K. Heinloth, and J. Firestone, Precise dielectric profiling of ice cores: a new device with improved guarding and its theory, *Journal of Glaciology*, 44 ((146)), 171-174, 1998.
- Wolff, E.W., Nitrate in polar ice, in *Nato ASI I*, edited by R.J. Delmas, pp. 195-224, Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- Wu, P., and M. Rodwell, Gulf Stream forcing of the Winter North Atlantic Oscillation, *Atmospheric Science Letters*, 5 (1-4), 57-64, 2004.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Routenverlauf der Nordgrönlandtraverse (1993-1995)	10
2.1	Geographischer Verlauf der polaren Front im Juli und Januar	14
2.2	Mittlere Höhe der 500-hPa-Fläche im Januar und Juni von 1960 bis 1999 in der mittleren Troposphäre	15
2.3	Gemittelte Bodenluftdruckdaten (SLP) im Januar und Juni von 1960 bis 1999.	16
2.4	Trajektorienstudien für Zentralgrönland	18
2.5	Anzahl der gemittelten extratropischen Sturmzellen im Januar und Juni von 1960-1999	20
2.6	Zugbahnen der Stürme vor Grönland	21
2.9	Mesoskalige Zyklone (Polar lows) in der nördlichen Labradorsee	22
3.1	Schnittschema der Kernliquotierung des Kerns B20	26
3.2	Schematische Darstellung eines Ionenchromatographen (Dionex 300) mit Eluentengenerator.	29
3.3	Beispielchromatogramm einer hoch aufgelösten Probe des Kerns B20	31
3.4	Schematisches Fließbild mit Aufkonzentriersäule/Probenschleife	32
3.5	Reproduzierbarkeit der ionenchromatographischen Messungen	39
3.6	Identifizierung prominenter Vulkanausbrüche	43
3.7	Multiparameteranalyse des Kerns B20	44
4.1	Saisonal Gang der im Eiskern B20 gemessenen Spurenstoffkomponenten im Intervall von 4 bis 5 m Tiefe	46
4.2	Saisonale Variation der hoch aufgelösten Firnsequenzen	47

4.3	Langzeitvariation der SO_4^{2-} -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre	53
4.4	Langzeitvariation der MSA -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre	54
4.5	Langzeitvariation der NO_3^- -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre	55
4.6	Langzeitvariation der NH_4^+ - und CH_3COO^- -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre	57
4.7	Langzeitvariation der Ca^{2+} -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre	58
4.8	Langzeitvariation der Cl^- - und Na^+ -Konzentration im Verlauf der vergangenen ca. 1000 Jahre	59
5.1	Korrelationsanalysen zwischen 30-jährigen gemittelten jährlichen Calciumkonzentrationen und der saisonalen Calciumkonzentration	64
5.2	Korrelation zwischen 30-jährigen gemittelten jährlichen Calciumkonzentrationen und den Akkumulationsraten	64
5.3	Saisonale Calciumkonzentrationen und Akkumulationsraten über die letzten 1000 Jahre	65
6.1	Extrem hohe (lokales Maximum) und extrem niedrige (lokales Minimum) Seesalzkonzentrationen über die letzten 50 Jahre von drei nordostgrönländischen Eiskernen (B18, 20, 21).	68
6.2	Januar, Februar, März (JFM)-Anomalien der geopotentiellen Höhe auf dem 500-hPa-Niveau (z500) für Jahre mit extrem hohen und extrem niedrigen Seesalzkonzentrationen über die letzten 50 Jahre	70
6.3	Anomalien der bandpassgefilterte Daten 1-10 Tage auf der geopotentiellen Höhe 500 für Jahre mit extrem hohen und extrem niedrigen Seesalzkonzentrationen über die letzten 50 Jahre	71

6.4	Januar, Februar, März (JFM)-Anomalien der Bodenluftdruckdaten für Jahre mit extrem hohen und niedrigen Seesalzkonzentrationen über die letzten 50 Jahre	72
6.5	Druckanomalien der Varianz (bandpassgefilterte Daten 1-10 Tage) der Bodenluftdruckdaten (SLP) für Jahre mit extrem hohen und extrem niedrigen Seesalzkonzentrationen über die letzten 50 Jahre	73
6.6	Gestapelte Zeitreihe der dreijährig gemittelten, logarithmierten und normierten Kerne B18, B20 und B21 von 1856 bis 1993	78
6.7	Januar, Februar, März (JFM)-Anomalien der geopotentiellen Höhe auf dem 500-mbar-Niveau (z500) für die Jahre mit langfristigen hohen und niedrigen Seesalzkonzentrationen über die letzten 50 Jahre	79
6.8	Sturmaktivität, Anomalien bandpassgefilterte Daten 1-10 Tage auf der geopotentiellen Höhe (z500) für die Jahre mit langfristigen hohen und niedrigen Seesalzkonzentrationen über die letzten 50 Jahre	80
6.9	Validierung der jährlichen Bodenluftdruckdaten (SLP) vom Hadley Center mit den jährlichen NCEP/NCAR-Reanalyse-Daten	83
6.10	Jährliche Bodenluftdruckanomalien (SLP/Hadley Center) für positive Seesalzanomalien von 1970 -1990 und von 1891-1925	84
6.11	Anomalien in den jährlichen Oberflächentemperaturen im Ozean für längerfristige positive Seesalzanomalien und negative Seesalzanomalien über die letzten 120 Jahre	86
6.12	Zeitreihen von 1873 bis 1991 der dreijährig gemittelten und gestapelten Natriumzeitreihe und der dreijährig gemittelten Oberflächentemperaturen im Nordatlantik [0°-75°N 80°W-0°] sowie des dreijährig gemittelten NAO-Indexes [Dez-März] (Hurrell, 1995)	88
6.13	Lokales Wavelet-Power-Spektrum der Natriumzeitreihe von B20 für den Zeitraum 1066 bis 1993	92
6.14	Maximum-Entropie-Spektralanalyse (MEM) der logarithmierten Natriumzeitreihe von B20 für den Zeitraum von 1700 bis 1993	93

6.15	Bandpassgefilterte Zeitreihen des Cariaco proxy (Black et al., 1999) und des Natriumrecords B20	95
------	---	----

Tabellenverzeichnis

3.1	Gemessene mittlere Konzentrationen und Standardabweichungen des externen Anionen- und Kationenstandards	34
3.2	Mittlere Konzentrationen und Standardabweichungen der verschiedenen Blankwertkonzentrationen	36
4.1	Jährliche und saisonale Spurenstoffkonzentrationen und Akkumulationsraten von 1950 bis 1993 sowie deren Standardabweichung	51
5.1	Untersuchungen der Einflussfaktoren auf die Gesamtvarianz in Firnkonzentrationen	62

Anhang A

IC-Analysenbedingungen

Im Folgenden sind tabellarisch die Bedingungen bzw. Konfigurationen bei der ionenchromatographischen Analyse zusammengestellt.

	Anionen	Kationen
System	Dionex 500	Dionex 500
Systemdurchmesser	2 mm	4 mm
Systemrückdruck	ca. 2500 psi	ca. 2300 psi
Pumpe	Dionex GP40	Dionex GP40
Eluentengeneration	DionexEG40,KOH	DionexEG40,
Elutionsmethode	Gradient (0-10mM)	isokratisch (21mM)
Eluentenfluss	0,5 ml/min	1 ml/min
Trapsäulen	Dionex ATC-1 (4mm)	Dionex CTC-1
Vorsäule	Dionex AG11(2mm)	DionexCG12A
Hauptsäule	Dionex AS11(2mm)	Dionex CS12A
Suppressor	Dionex ASRS-ultra(2mm)	Dionex CSRS-ultra
Detektor	Dionex DS3-1	Dionex DS3-1
Automatischer Probengeber	Dionex AS40	Dionex AS40
Probenschleife	300 µl	
Aufkonzentriersäule		TCC-LP1
Messzeit/Probe	18 min	14 min

Tabelle A1: Analysebedingungen bei der ionenchromatographischen Bestimmung

Komponente	Ionenkonzentrationen in ppb						
SO ₄ ²⁻	5	10	25	50	125	500	1000
Cl ⁻	5	10	25	50	125	500	1000
NO ₃ ²⁻	5	10	25	50	125	500	1000
Br ⁻	1	2	5	10	25	100	200
F ⁻	1	2	5	10	25	100	200
Formiat ⁻	5	10	25	50	125	500	1000
Oxalat ⁻	1	2	5	50	25	100	200
Na ⁺	2	4	10	20	50	200	400
NH ₄ ⁺	2	4	10	20	50	200	400
K ⁺	1	2	5	10	25	100	200
Mg ²⁺	1	2	5	10	25	100	200
Ca ²⁺	2	4	10	20	50	200	400
Nummer	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7

Tab.A2: Konzentration der zur Kalibration erstellten externen Anionen- und Kationenstandards (Ausgangslösung: Fa.Merck bzw. Fa. Fluka für MSA)

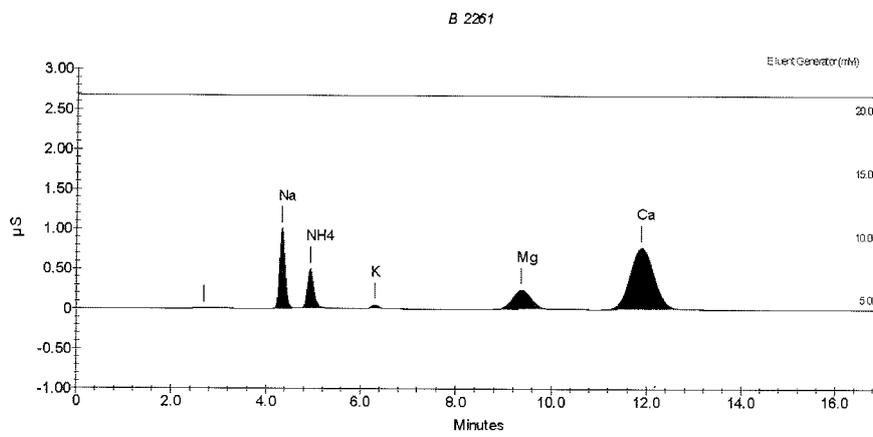


Abbildung A1: Beispielchromatogramm einer Probe des Kerns B20. Aufgetragen ist die am Detektor gemessene spezifische Leitfähigkeit (μS) über die Retentionszeit (min).

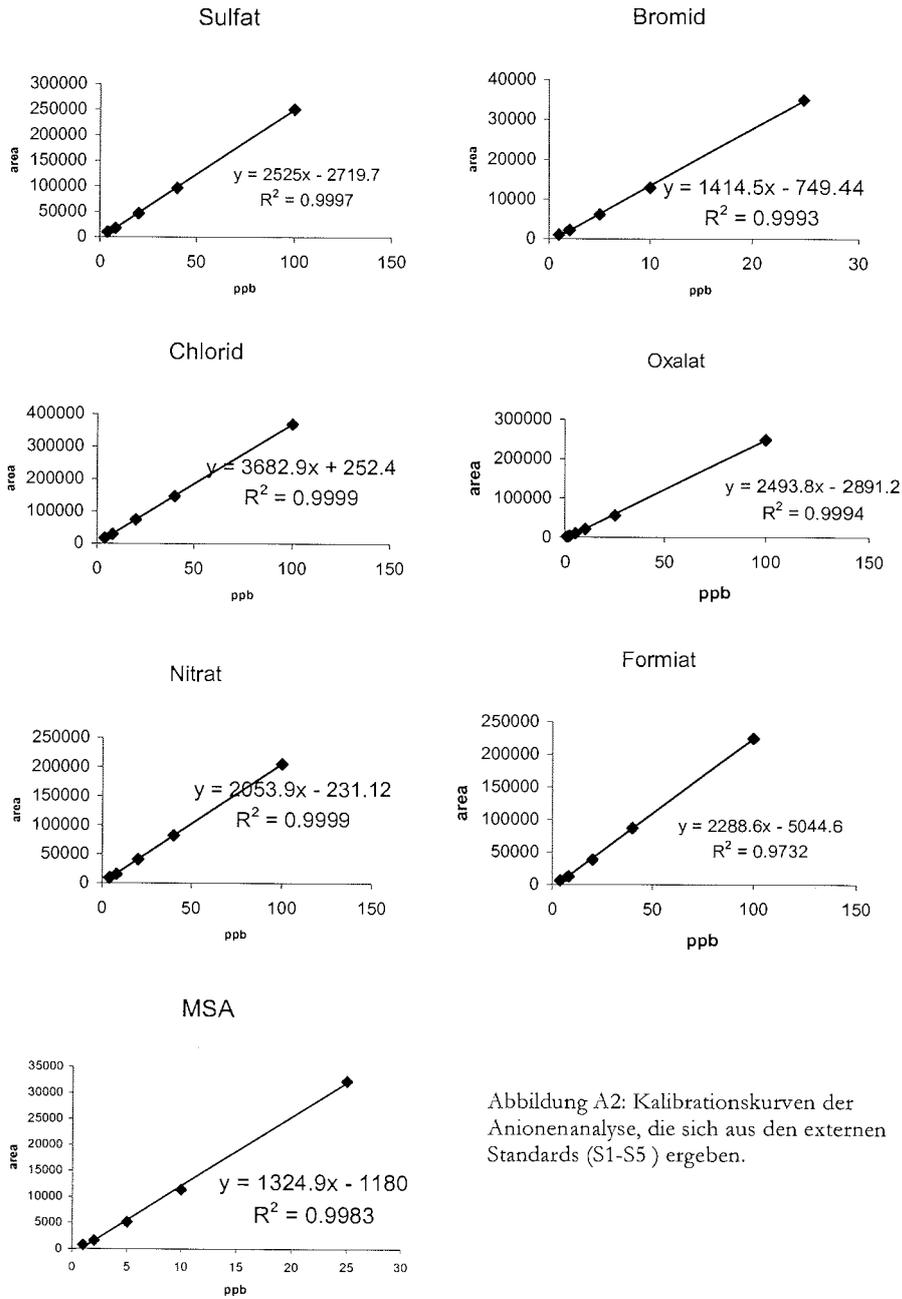


Abbildung A2: Kalibrationskurven der Anionenanalyse, die sich aus den externen Standards (S1-S5) ergeben.

Daten

Anhang B

Daten

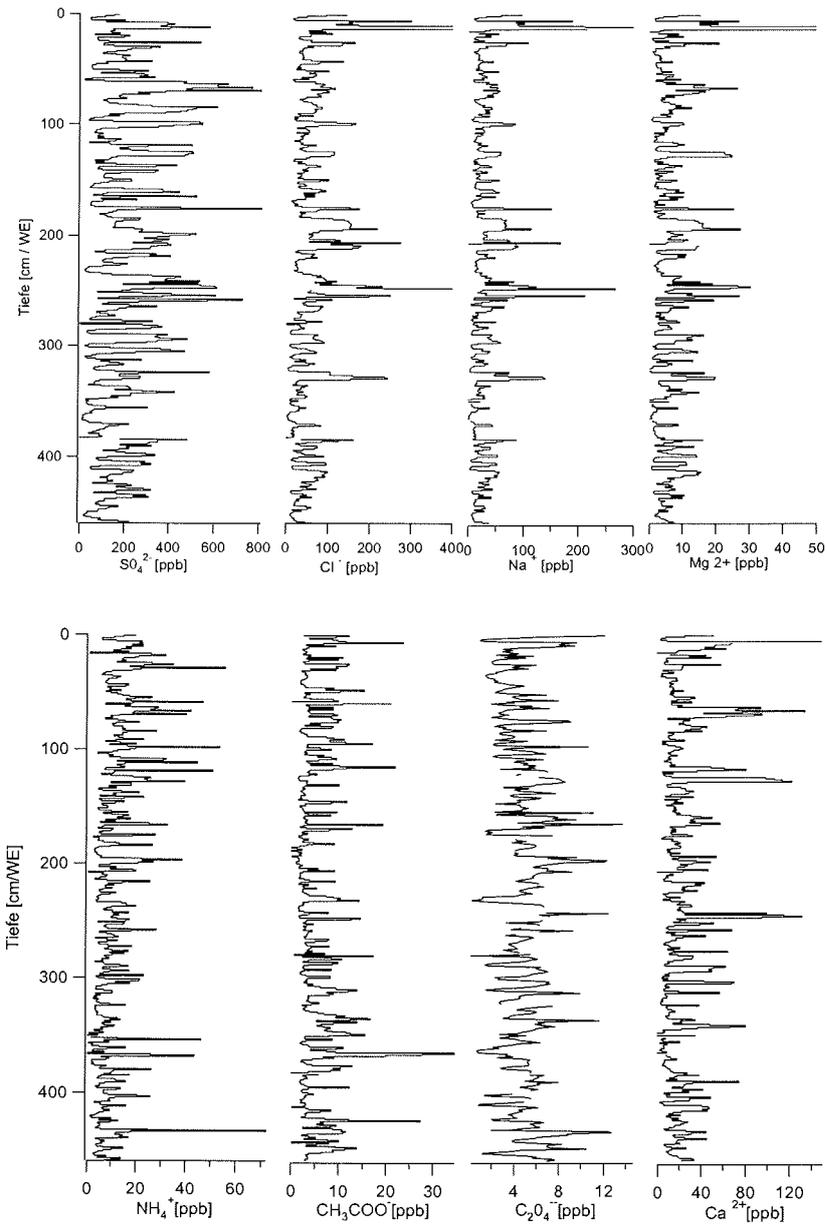


Abbildung.B1: Rohdaten des hoch aufgelöst aliquotierten Kerns B20 in den ersten 12 m (0-480 cm/WE)

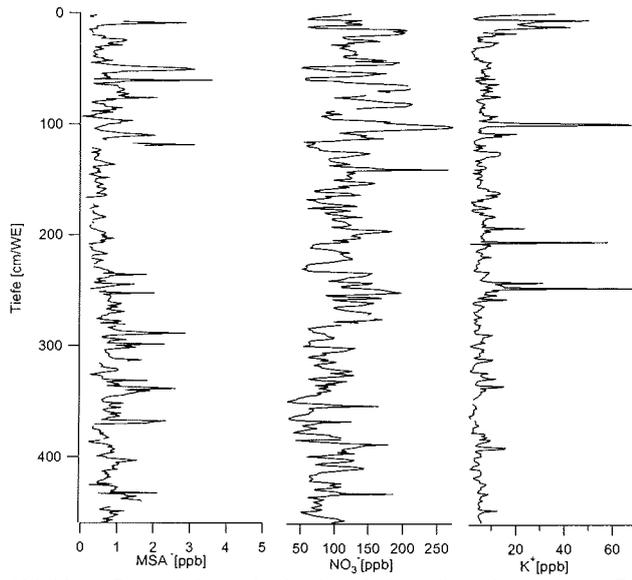


Abbildung B2: Rohdaten des hoch aufgelöst aliquotierten Kerns B20 in den ersten 12 m (0-480 cm/WE)

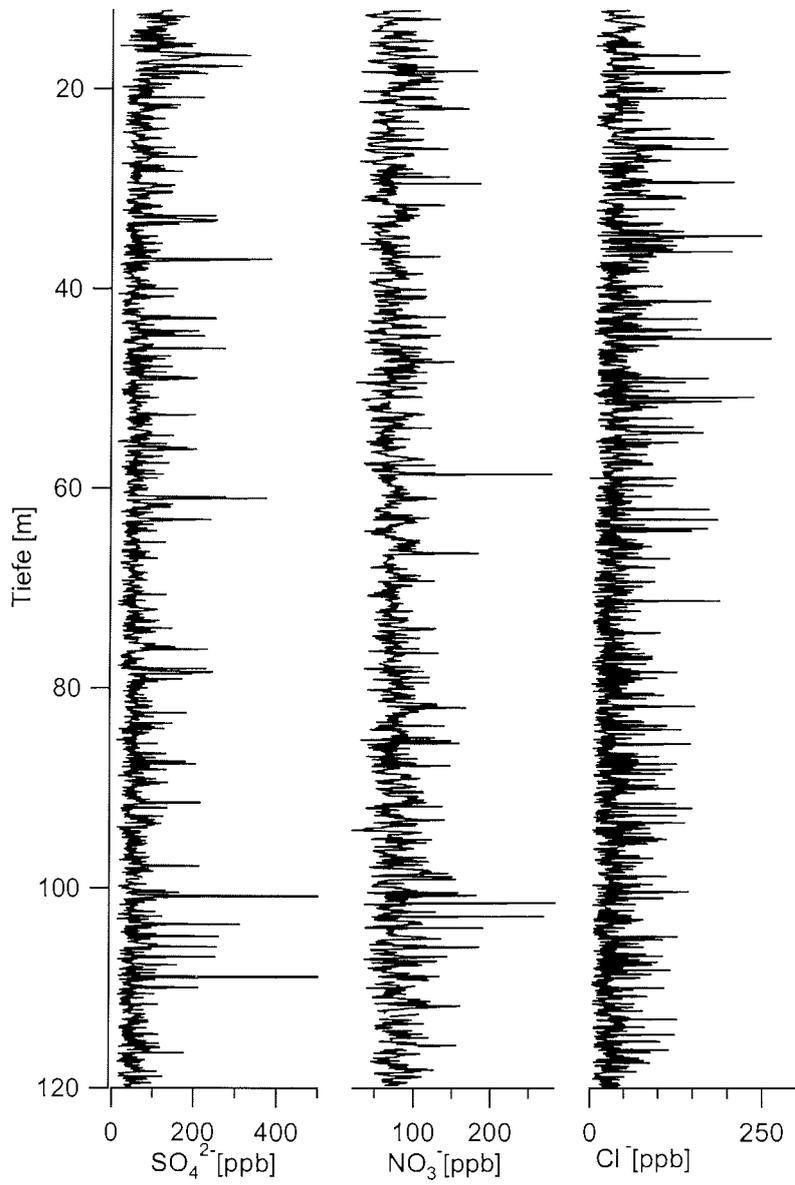


Abbildung B3 : Rohdaten des aliquotierten Kerns B20 in 12 bis 120 m Tiefe

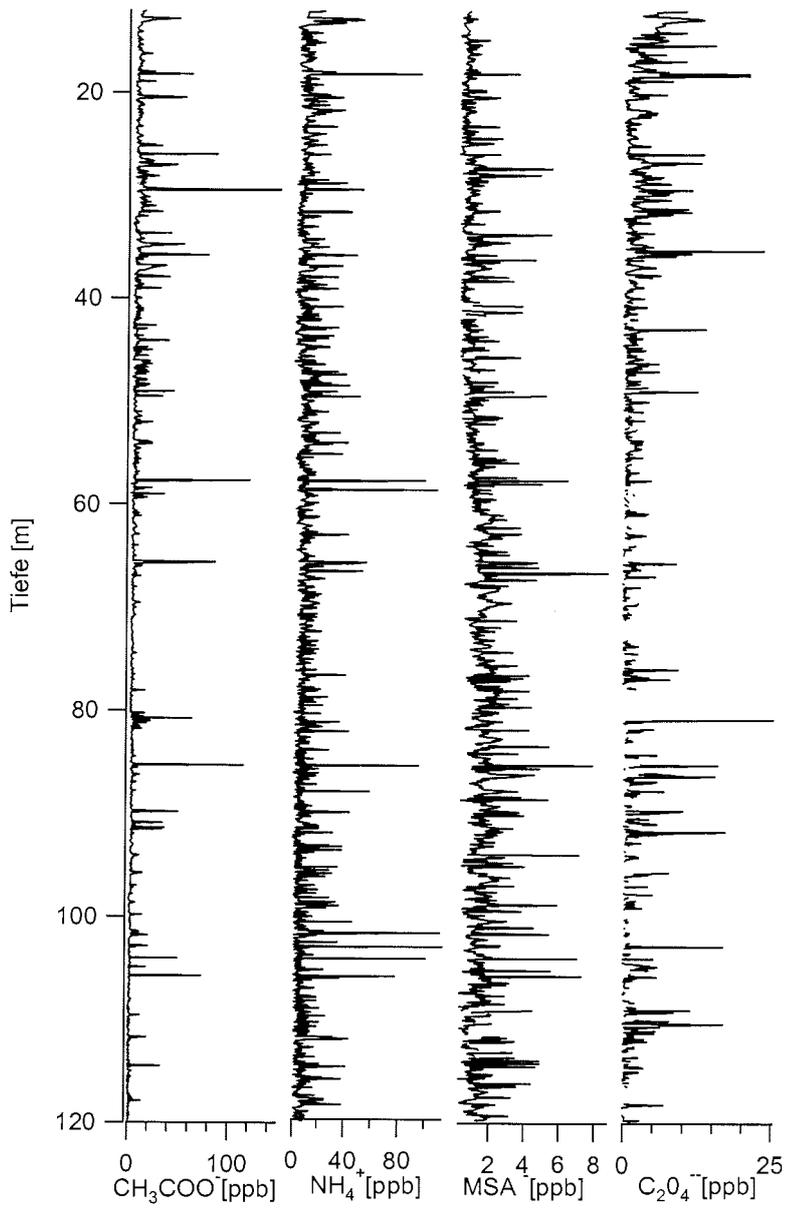


Abbildung.B4 : Rohdaten des aliquotierten Kerns B20 in 12 bis 120 m Tiefe

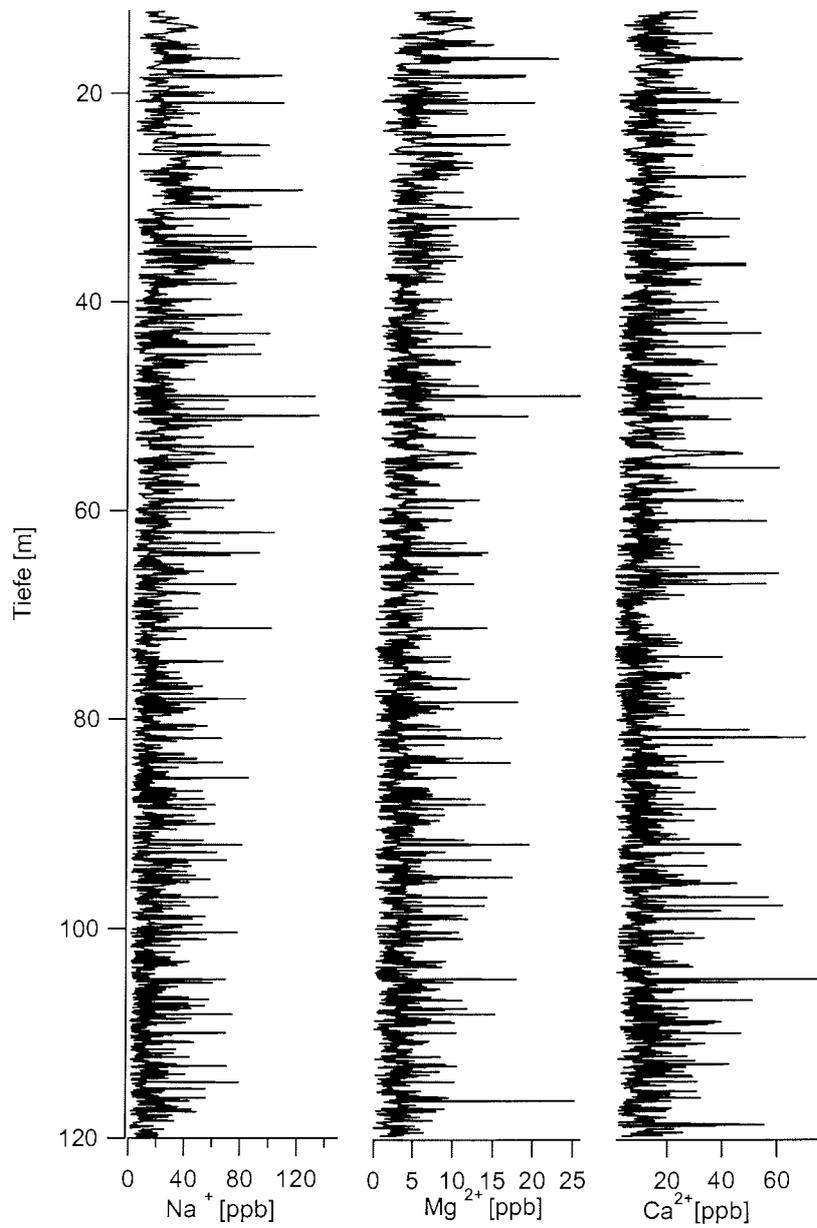


Abbildung B5: Rohdaten des aliquotierten Kerns B20 in 12 bis 120 m Tiefe

Dank

Zuerst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Miller bedanken, der diese Arbeit betreute und erst ermöglichte. Für die Übernahme des Koreferats bedanke ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Venugopalan Ittekkot.

Für die zahlreichen Anstöße für diese Arbeit und die fruchtbaren Diskussionen fühle ich mich Hubertus Fischer zu größtem Dank verpflichtet. Ohne seine Betreuung und fachliche Kompetenz sowie seinen Ideenreichtum wäre meine Arbeit undenkbar gewesen.

Allen „Glazis“ danke ich für vielfältige Unterstützung und Hilfe während des arbeitsreichen Alltags und dafür, dass dennoch der Vergnügungspunkt nie zu kurz kam. Besonders erwähnt sei Andrea Jäschke für ihre Hilfsbereitschaft, mit mir im Bremerhavener Eiskeller Proben zu aliquotieren und für die erlebnisreichen Momente während der NGRIP-Tiefbohrung. Dank auch an Birthe Twarloh, die am Ende meiner Messphase Höhen und Tiefen der Ionenchromatographie mit mir teilte. Felix Fundel danke ich für seine stete Diskussionsbereitschaft über meteorologische Zusammenhänge und Statistik.

Gerrit Lohmann möchte ich besonders für die zahlreichen Diskussionen über Klimavariationen in der Nordhemisphäre danken und Herrn Brockmann für die Unterstützung während der Endkorrektur.

Ein großer Dank geht an Johannes Freitag für sein offenes Ohr in allen Lebenslagen und für die intensive Teamarbeit während der Umsetzungsphase des Kunstprojekts „Polarfront“ anlässlich des bundesweiten Jahres der Geowissenschaften in Bremerhaven, AWI.

Ganz besonders danke ich Ingo.

Diese Arbeit wurde teilweise im Rahmen des HGF-Strategiefondprojekts „Natürliche Klimavariationen in historischer Zeit“ (KIHZ) finanziert.

