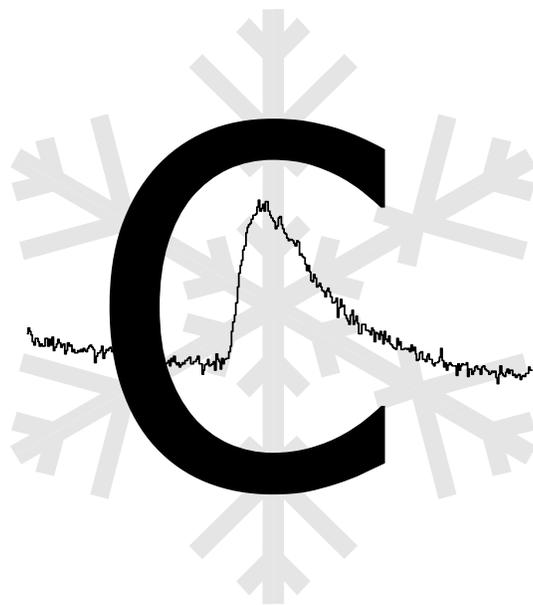


Fakultät für Physik und Astronomie  
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg



Diplomarbeit  
im Studiengang Physik

vorgelegt von  
Klaus-Steffen Greilich  
aus Heidelberg

1998



# Messung des organischen Kohlenstoffgehaltes alpiner Eisproben

Die Diplomarbeit wurde ausgeführt am  
Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg

Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Platt



„Nnnnein!“

*Homer Simpson*



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Quantifizierung des Gesamtgehaltes organischer Kohlenstoffverbindungen (TOC) in Proben niedriger Konzentrationen im Bereich von 100 µgC/kg, wie sie in vorindustriellem alpinen Eis erwartet werden. Speziell sollten kleine Probenmengen meßbar sein, die bei der langfristigen Prospektierung von <sup>14</sup>C-Datierungen an Tiefbohrkernen des Colle Gnifetti (Monte Rosa-Massiv, Schweiz) zur Verfügung stehen. Eine in diesem Zusammenhang unternommene Literaturrecherche verlief im Hinblick auf bereits vorliegende, konsistente Informationen über alpine TOC-Gehalte erfolglos.

Um das genannte Ziel zu erreichen, wurde ein kommerzieller, UV-oxidationsgestützter TOC-Analysator, der im Durchflußbetrieb arbeitet, zunächst bezüglich Grundfunktionen, benötigter Probenmenge, Reproduzierbarkeit und Signaldynamik und -stabilität charakterisiert bzw. optimiert.

Die Messung realer Eis- und Schneeproben erforderte jedoch ein Einpassen des Analysator in einen FIA („Fließ-Injektions-Analyse“)-Aufbau und die Entwicklung einer Methodik zur Probenbehandlung sowie von Meß- und Auswerteverfahren. Denn es konnte gezeigt werden, daß der Analysator zwar in der Lage ist, Konzentrationen im geforderten Bereich zu messen. Doch für Meßreihen mit einer großen Anzahl kleinvolumiger Proben ist die Methode – aufgrund des wechselseitigen Zusammenhangs schlechter Reproduzierbarkeit von bis zu 50% und Meßzeiten von bis zu einer halben Stunde – nicht tauglich. Erst durch Entwicklung eines speziellen Softwarezugangs zur direkten Überwachung und Analyse der Vorgänge im CO<sub>2</sub>-Infrarot-Detektor des Analysators war es möglich, den FIA-Betrieb einzurichten.

Hiermit konnte bei 2 ml bzw. 5 ml Probenmenge und minimalen Konzentrationen von 15 bzw. 6 ppbC eine Reproduzierbarkeit von 10% und eine einheitliche Meßzeit von 15 Minuten erreicht werden. Der Zeitaufwand für Dekontamination und Messung der Proben lag unter einer halben Stunde. Der Gesamtmeßblank der FIA-Anlage konnte kleiner als 1 ppbC gehalten werden und war damit vernachlässigbar gegenüber Kontaminationen von Eis und Schnee aus der Probenprozessierung. Beste Dekontaminationserfolge wurden mit einer speziell entwickelten Abtauapparatur erzielt, die einen Blank von max. 14 ppbC aufwies.

Für einen Tiefbohrkern (KCS) des Colle Gnifetti konnte ein systematischer Anstieg des organischen Kohlenstoffgehaltes in den letzten Metern über dem Felsbett nachgewiesen werden. Bei den im vorindustriellen Bereich gefundenen Konzentrationen um 100 ppbC würde somit für eine <sup>14</sup>C-Analyse ungefähr ein Meter Drittelbohrkern benötigt. Weitere Messungen ergaben, daß vorindustrieller Winterschnee in den Alpen ein mit vorindustriellen grönländischem Inlandeis vergleichbares TOC-Niveau im Bereich von 50 ppbC besitzt. Rezenten alpiner Sommerschnee kann dagegen einen organischen Kohlenstoffgehalt von über 1.000 ppbC aufweisen.

Die eingerichtete Apparatur hat sich als tauglich für die beabsichtigten Zwecke erwiesen. Sie kann wie hinterlassen für Serienmessungen an Schnee- und Eisproben verwendet werden.

# Abstract

## Measurement of the Total Organic Carbon Content in Alpine Ice

This diploma thesis deals with the quantitation of the total organic carbon (TOC) content in samples of low concentration levels (approx. 100 µgC/kg) as they are anticipated in pre-industrial Alpine ice. In particular, a method had to be developed for small sample volumes in the milliliter range; this is a prerequisite for the long-term perspective for the <sup>14</sup>C-dating of deep ice-cores at the Colle Gnifetti drilling site (Swiss Alps). No consistent literature data were found to exist on this topic.

As a first step an UV-oxidationbased analyser running in online-mode was tested and optimized with respect to its basic functions, the required sample size, the reproducibility and signal dynamics and stability.

The analyser was shown to be capable of determining concentrations in the required range. However, for serial measurement of small-volume samples in large numbers the method was not suitable – due to the mutual correlation of poor reproducibility (up to 50%) and unacceptable long data-collection time (up to half an hour). Thus, for measuring the actual snow and ice samples the analyser had to be accommodated in a FIA ('Flow Injection Analysis')-setup. Subsequently, procedures for sample handling, data acquisition and analysis were developed. Only a special software approach for the monitoring and analysis of the events in the analyser's CO<sub>2</sub>-infrared-detector allowed the use of the FIA-setup.

With this system a reproducibility of 10% and a fixed measuring time of 15 minutes was achieved for sample volumes of 2 and 5 ml containing a minimum of 15 and 6 ppbC TOC, respectively. Complete decontamination and sample analysis took less than 30 minutes. The overall blank of the FIA-setup could be kept below 1 ppbC; thus it was negligible vis-à-vis the contamination of snow and ice during the sample processing. Decontamination could be optimized to blank values below 14 ppbC using a thawing-apparatus developed specifically for this purpose.

A systematic increase of TOC some meter above bedrock in a deep ice-core (KCS) from Colle Gnifetti drilling site could be demonstrated. For the pre-industrial level, concentrations around 100 ppbC were found. This implies that approx. 1 m of one longitudinal third of an ice-core would be required for <sup>14</sup>C-analysis at this depth. Further measurements showed that TOC levels for pre-industrial *Alpine* Winter Snow with values around 50 ppbC are similar to pre-industrial continental ice from *Greenland*. In contrast TOC concentrations above 1.000 ppbC have been observed in recent Alpine summer snow.

In conclusion the setup proved to be suitable for the purpose intended. As established here, it can be employed for serial measurements of snow and ice samples.

# Inhalt

<b>Zusammenfassung</b>	<b>i</b>
<b>Abstract</b>	<b>ii</b>
<b>Inhalt</b>	<b>iii</b>
<b>Abbildungen</b>	<b>v</b>
<b>Tabellen</b>	<b>vi</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 <sup>14</sup> C-Messungen an organischem Kohlenstoff	5
2.2 TOC-Meßverfahren	8
2.2.1 Prinzipielle Arbeitsweise	8
2.2.2 Spezielle Anforderungen für <sup>14</sup> C-Messungen	8
2.2.3 Meßmethoden	9
2.3 TOC-Werte in Reingluftniederschlägen	10
2.4 Der Colle Gnifetti	13
2.4.1 Beschreibung der meteorologisch-glaziologischen Rahmenbedingungen	13
2.4.2 Fließmodell	17
2.4.3 TOC als eigenständiger Parameter	20
<b>3 Methodik</b>	<b>23</b>
3.1 Der ‚UltraTOC1500‘-Analysator im Normalbetrieb	23
3.1.1 Aufbau und prinzipielle Funktionsweise	23
3.1.2 Grundelemente des Analysators	24
3.1.2.1 Pumpe	25
3.1.2.2 Säure	25
3.1.2.3 ‚Gas Liquid Separators‘ und Trägergas	25
3.1.2.4 Auswertelektronik	27
3.1.2.5 UV-Oxidations-Reaktor	27
3.1.3 Eichung des Analysators	29
3.1.3.1 Stabilität der Eichung	30
3.1.3.2 Linearität der Eichung	30
3.1.3.3 Maschinenblank	31
3.1.4 Einfluß von anorganischem Kohlenstoff auf den TOC-Meßwert	31
3.2 Probenbehandlung	32
3.2.1 Probennahme	33
3.2.1.1 Schnee-, Firn- und Schachtproben	33
3.2.1.2 Eisproben	33
3.2.2 Dekontamination	34
3.2.2.1 Die neue Abschmelzanlage	34
3.2.2.2 Vergleich der Dekontaminationsmethoden	35
3.2.3 Probenaufbewahrung	36

3.2.4 VE-Wasser	38
3.2.5 Reinigen der Glasgefäße	39
3.2.6 Isopropanol	39
3.3 Erste FIA-Versuche	39
3.3.1 Aufbau und prinzipielle Funktionsweise der FIA-Anlage	41
3.3.1.1 Reservoir	41
3.3.1.2 Probenschleife und Nachweis – ein Detektormodell, erster Teil	42
3.3.2 Test der einfachen FIA-Anlage – Detektormodell, zweiter Teil	44
3.4 Die fortgeschrittene FIA-Anlage	46
3.4.1 Software und Steuerung	46
3.4.2 Auswertung der FIA-Messungen	47
3.4.2.1 Datenmaterial	47
3.4.2.2 Parameter	47
3.4.2.3 Kalibration	49
3.4.3 Warum sind die <i>‘Peaks’</i> so klein? Detektormodell, dritter und letzter Teil	50
3.4.4 Grenzen und Möglichkeiten des fortgeschrittenen FIA-Aufbaus	51
<b>4 Messungen</b>	<b>53</b>
4.1 Heidelberger Regen	54
4.2 Grönländische Bohrkernproben	54
4.3 Eis aus dem Grenzgletscher	55
4.4 Schneeschächte Col du Dôme 1997/98	56
4.5 Schneeschächte Gornergrat 1997/98	58
4.6 Basale Proben des Tiefbohrkerns KCS (Colle Gnifetti)	60
<b>5 Ergebnisse und Ausblick</b>	<b>63</b>
5.1 Methodik	63
5.2 Proben	64
<b>Literatur</b>	<b>vii</b>
<b>Anhang</b>	<b>xi</b>
<b>Erklärung</b>	<b>xxv</b>

# Abbildungen

Abbildung 2-1:	Klassifikation der Kohlenstofffraktionen in wässrigen Proben	7
Abbildung 2-2:	Blick vom Breithorn auf den Colle Gnifetti	13
Abbildung 2-3:	Oberflächentopographie und Fließlinien des Colle Gnifetti	15
Abbildung 2-4:	Datierungshypothese für das ‚ChemieCore‘	15
Abbildung 2-5:	Jahresschichtdicke des ‚ChemieCore‘	15
Abbildung 2-6:	Positionen der drei Tiefbohrungen auf dem Colle Gnifetti	16
Abbildung 2-7:	Berechnetes Fließverhalten des Colle Gnifetti	19
Abbildung 2-8:	Berechnete Tiefe-Alters-Beziehung für den Tiefbohrkern KCS	20
Abbildung 3-1:	Funktionsschema des ‚UltraTOC1500‘	23
Abbildung 3-2:	‘Gas Liquid Separators‘	25
Abbildung 3-3:	Charakteristische Standardmessung des ‚UltraTOC‘	27
Abbildung 3-4:	TOC-Abbau	29
Abbildung 3-5:	Überprüfung der Linearität der Eichung	30
Abbildung 3-6:	Auswirkung von TIC auf den TOC-Meßwert	32
Abbildung 3-7:	Beprobung der Winterschneedecke auf dem Gornergratsee	33
Abbildung 3-8:	Abschmelzanlage	34
Abbildung 3-9:	Modifizierter Schraubverschluß	37
Abbildung 3-10:	Prinzipschaltbild der FIA-Anlage	41
Abbildung 3-11:	Detektormodell	43
Abbildung 3-12:	Meßreihe Grenzletscher-Schmelze (einfache FIA)	45
Abbildung 3-13:	Messung einer 200 ppbC-Probe	47
Abbildung 3-14:	Test verschiedener Festergrößen für gleitende Mittelwerte	48
Abbildung 3-15:	Kalibrationskurve für die 2 ml-Probenschleife	49
Abbildung 3-16:	Meßbereiche im Vergleich	50
Abbildung 3-17:	Änderung des TOC-Signals durch Membran-Effekte im TOC-GLS	51
Abbildung 4-1:	FIA-Messung einer grönländischen Bohrkernprobe	55
Abbildung 4-2:	Meßergebnisse für den Sommerschacht 1998 auf dem Col du Dôme	57
Abbildung 4-3:	Datierung des Gornergratschachtes 1997/98	58
Abbildung 4-4:	Meßergebnisse für den Gornergratschacht 1997/98	59
Abbildung 4-5:	TOC-Werte fünf basaler Proben des Tiefbohrkerns KCS (Colle Gnifetti)	61

# Tabellen

Tabelle 2-1:	Übersicht Literaturwerte zum TOC-Gehalt in Niederschlägen	12
Tabelle 2-2:	Grundlegende Parameter der neuen Tiefbohrungen KCH und KCS	16
Tabelle 3-1:	Die drei Arbeitsmodi des ‚UltraTOC‘	24
Tabelle 3-2:	Vergleich synthetische Luft – medizinischer Sauerstoff	26
Tabelle 3-3:	Effizienztest des UV-Reaktors	28
Tabelle 3-4:	Überprüfung der Stabilität der Eichung	30
Tabelle 3-5:	Kontaminationsraten von VE-Wasser in Kunststoffgefäßen	38
Tabelle 3-6:	TOC-Werte verschiedener VE-Wässer	38
Tabelle 3-7:	Erwartete Effekte in Abhängigkeit vom Probenschleifenvolumen	44
Tabelle 3-8:	Proxyparameter der einfachen FIA	44
Tabelle 3-9:	Kalibration 2 ml-Probenschleife	49
Tabelle 3-10:	Kalibration 5 ml-Probenschleife	49
Tabelle 4-1:	TOC-Werte Heidelberger Regenfälle	54
Tabelle 4-2:	TOC-Werte vorindustrieller grönländischer Bohrkernproben	54
Tabelle 4-3:	TOC-Werte Grenzgletscherproben	55
Tabelle 4-4:	TOC-Werte fünf basaler Proben des Tiefbohrkerns KCS (Colle Gnifetti)	61

# 1 Einleitung

Am 13. November 1998 ging die vierte Vertragsstaatenkonferenz der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen (der sogenannte „Weltklimagipfel“) in Buenos Aires zu Ende. Vertreter von 161 Staaten berieten über die Durchsetzung von Maßnahmen zur Reduktion weltweiter CO<sub>2</sub>-Emissionen (*taz*, Nr. 5585 vom 16.11.98). Die Konferenz dokumentiert die zunehmende Beachtung der Brisanz globaler Klimaverschiebungen selbst auf höchster internationaler Ebene. Weltweit treten Klimaphänomene, wie ‘El Niño’ oder der Tropensturm ‘Mitch’, der Ende Oktober 1998 katastrophale Folgen für die Länder Mittelamerikas mit sich brachte (*Der Spiegel*, Nr. 46 vom 9.11.98), immer stärker in das öffentliche Bewußtsein. Eine wissenschaftliche Einschätzung der jüngeren und jüngsten anthropogenen Eingriffe in unser Klima kann jedoch nur vor dem Hintergrund einer möglichst detaillierten Kenntnis des vom Menschen unbeeinflussten Zustandes stattfinden.

Da regelmäßige Messungen physikalischer Umweltparameter erst seit einigen Jahrzehnten durchgeführt werden, muß die Forschung auf Klimaarchive – Sedimente, Baumringe, Korallen u.a. – zurückgreifen. Sie sind in der Lage, Informationen ihrer Umwelt in zeitlicher Ordnung zu bewahren. Gletscher und Eisschilde spielen hierbei eine besondere Rolle. Denn sie alleine können unter den bekannten Archiven sowohl klimatische Phänomene, etwa die Veränderung der Temperatur, als auch die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre – durch Gaseinschlüsse im Eis oder Spurenstoffe in der Eismatrix – konservieren. Aufgrund der glaziologischen Rahmenbedingungen wurden bisher vor allem Bohrkerne arktischer und antarktischer Eisschilde untersucht, anhand jener mittels isotopischer Analysen beispielsweise der globale Temperaturverlauf der letzten 250.000 Jahre rekonstruiert werden konnte (*Dansgaard et al.*, 1993).

In den letzten Jahren hat sich zunehmend gezeigt, daß Gletscher mittlerer geographischer Breiten als Ergänzung der polaren Archive große Chancen für die Klimawissenschaften bieten. Sie werfen aber bei ihrer Erforschung zugleich auch viele neue Probleme auf. So ist zwar eine weitaus bessere Archivierung der Spurenstoffe aus kontinentalen Quellen zu erwarten, doch können für Untersuchungen nur sogenannte „kalte“ Gletscher genutzt werden – Gletscher also, deren Temperatur ganzjährig soweit unter dem Schmelzpunkt liegt, daß eine Störung der Niederschlagsstratigraphie (d.h. der Schichtung) nicht stattfinden kann. Die dafür notwendigen Bedingungen sind in nichtpolaren Breiten allerdings nur selten zu finden. In den Alpen – durch ihre Nähe zu den kontinentalen Quellen Europas besonders interes-

sant – herrschen sie nur oberhalb von 4.000 m ü. NN. Die Gipfellage bedingt sehr kleine Gletscher und damit im Gegensatz zu den großen polaren Eisschilden komplizierte Depositions- und Fließverhalten. Dieses Dilemma zeigt sich deutlich am Beispiel des Colle Gnifetti (Monte Rosa-Massiv, Schweiz), der unter schwierigen glazio-meteorologischen Rahmenbedingungen wahrscheinlich mehrere Jahrtausende altes, eventuell gar pleistozänes Eis in basalen Schichten enthalten könnte. Doch war eine zuverlässige Datierung des Gletschers über das letzte Jahrhundert hinaus bisher nicht möglich.

Die Anwendung der Radionuklidatierung über die Isotope des Kohlenstoffs, die sogenannte  $^{14}\text{C}$ -Methode, verspricht aber, das Problem des Alters tieferer Eisschichten trotz der erwähnten Schwierigkeiten lösen zu können. Zwar ist die Messung von  $^{14}\text{C}$  an in Gasblasen eingeschlossenem, atmosphärischem Kohlendioxid aus verschiedenen Gründen sehr schwierig oder für die Alpen gar nicht durchführbar. Doch ist auch eine Datierung an organischen Verbindungen, die in der Eismatrix eingeschlossen wurden, denkbar. Dabei spielt der zu erwartende Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff im Eis (TOC – ‘*Total Organic Carbon*’) und die Möglichkeit einer adäquaten Extraktion als Vorstufe der eigentlichen Analyse die entscheidende Rolle bei der Bewertung der Rahmenbedingungen und der Durchführbarkeit einer  $^{14}\text{C}$ -Datierung.

Im Gegensatz zu dem bereits seit Jahren etablierten analytischen Zugang zur anorganischen Spurenstofffraktion der Eismatrix existierte zu Beginn dieser Arbeit am IUP aber keine vergleichbare Methode, die die notwendigen Messungen an der organischen Komponente in alpinem Eis erlaubt hätte. Dies lag nicht zuletzt an der enormen, kaum zu überblickenden Vielfalt möglicher Kohlenstoffverbindungen. Auch die zu Rate gezogene wissenschaftliche Literatur war sich in ihren wenigen Angaben nicht einig. Zwar wird weltweit routinemäßig der Gesamtgehalt an organischen Kohlenstoffen gemessen, doch zumeist in weit höher konzentrierten Meerwasserproben oder urbanen Niederschlägen, nicht aber in Schnee und Eis aus Reinluftgebieten. Desweiteren eignet sich die gängige Methode der Totalveraschung nur sehr bedingt als Vorstufe für eine  $^{14}\text{C}$ -Analyse.

Aus diesen Gründen galt es, im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit eine Methode zur verlässlichen Bestimmung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff in alpinen Eisbohrkernen – speziell denen des Colle Gnifetti – unter Verwendung möglichst kleiner Probenmengen im Bereich einiger Milliliter und im Hinblick auf die Extraktion des Kohlenstoffs für spätere  $^{14}\text{C}$ -Datierungen zu entwickeln.

Hierfür stand mit dem ‚UltraTOC1500‘ der Firma Zellweger Analytics, League City, Texas, zum ersten Mal ein kommerzielles Gerät zur Verfügung, welches sich, ursprünglich zur Überwachung von Reinstwässern in Industrieprozessen konzipiert, vor allem durch das Arbeiten im Durchfluß und durch die Fähigkeit zur UV-Oxidation auszeichnet. Somit wird nicht nur eine effektive Kontrolle und Minimierung möglicher Kontaminationen erlaubt, sondern die

Abtrennung des Kohlenstoffes von der Probe und sein quantitativer Nachweis erfolgt auf eine Weise, die eine Extraktion selbst bei großen Probenvolumina vergleichsweise unproblematisch erscheinen läßt.

Das Gerät mußte auf seine Verwendbarkeit geprüft und den speziellen Anforderungen der Aufgabenstellung angepaßt werden. Zudem war die gesamte Probenbehandlung von der eigentlichen Probennahme, über die Aufbereitung bis zur Aufgabe in das Gerät den besonderen Eigenschaften organischer Proben gemäß zu überprüfen und ggf. zu modifizieren. Bei Erfolg der Methode sollten erste Messungen des TOC-Gehaltes in alpinen Proben durchgeführt werden, und eine Abschätzung der Rahmenbedingungen einer  $^{14}\text{C}$ -Datierung gegeben werden. Darüber hinaus galt es, wenn möglich, Erkenntnisse mit Hilfe von TOC als eigenständigem Meßparameter zu gewinnen.



## 2 Grundlagen

### 2.1 $^{14}\text{C}$ -Messungen an organischem Kohlenstoff

Durch die Entwicklung moderner  $^{14}\text{C}$ -Methoden, namentlich der sogenannten AMS ('Accelerator mass spectrometry' – Beschleunigermassenspektroskopie), konnte die für eine Messung benötigte Menge an Kohlenstoff bis in Bereiche von 50–100  $\mu\text{g}$  gesenkt werden (*Andrée, 1995*). Durch diesen Fortschritt rückte auch die Datierung von Eisbohrkernen mit Hilfe der Radionuklide des Kohlenstoffes unter Verwendung vertretbarer Mengen an Eis näher. Allerdings wurden bisher nur Messungen an dem in Luftblasen eingeschlossenen, atmosphärischem Kohlendioxid unternommen. Dieser Zugang besitzt jedoch einige Nachteile:

- Noch immer wird vergleichsweise viel Probenmaterial benötigt. Ein Kilogramm Eis enthält typischerweise 20  $\mu\text{g}$  Kohlenstoff als  $\text{CO}_2$  in Gaseinschlüssen. Für eine Messung sind daher ca. 2,5–5 kg Eis notwendig. Dieser Menge entspricht etwa ein Meter Bohrkern. Wenn, wie in der Praxis meist der Fall, nur höchstens ein Drittel eines Kernes zur Verfügung steht, müssen gar drei Meter veranschlagt werden. Bedenkt man, daß alpine (anders als polare) Kerne in den meisten Fällen weniger als 100 Meter tief sind und die Altersschichtung in den relevanten Teilen sehr stark gestaucht ist, so stehen Aufwand und Aussagekraft der Messung in einem starken Mißverhältnis.
- Das Alter des eingeschlossenen  $\text{CO}_2$  entspricht aufgrund des verzögerten Abschlusses der Eisblasen lange Zeit nach der eigentlichen Schneedeponition nicht dem des Eises selbst. Daraus resultiert eine zusätzliche Unsicherheit für die Datierung. Durch die komplizierten glaziometereologischen Rahmenbedingungen der Alpengletscher wiegt dieser Umstand hier besonders schwer.
- Es besteht zudem die Gefahr einer Kontamination durch Bohrflüssigkeit durch modernes Kohlendioxid oder durch Karbonate an den Grenzflächen der Luftblasen (*Andrée, 1995*).
- Die In-situ-Produktion von  $^{14}\text{C}$  in den Gasblasen kann den Meßwert ebenfalls beeinträchtigen (*Anklin, 1995*).

Für alpine Gletscher wirken sich besonders die beiden ersten Punkte so kritisch aus, daß die Messung an CO<sub>2</sub> aus Gaseinschlüssen im Eis als Möglichkeit verworfen werden muß.

Eine direkte Messung an den in der Eismatrix eingeschlossenen organischen Verbindungen, wie für Meerwasserproben bereits etabliert (*Druffel, 1989; le Clercq, 1997*), könnte eine – weit elegantere – Alternative eröffnen, denn:

- In der Eismatrix wird ein höherer Gehalt an Kohlenstoff als in den Gasblasen erwartet.
- Es findet eine direkte Deposition der organischen Substanzen statt. Es gibt keine zeitliche Lücke zwischen dem Eisalter und dem Zeitpunkt der Ablagerung.
- Die Kontaminationsgefahr ist erheblich niedriger und besser zu kontrollieren.
- Die In-situ-Produktion von <sup>14</sup>C ist im Eis selbst – im Gegensatz zum Kohlendioxid der Gasblase – zu vernachlässigen.

Woher aber stammt der in der Eismatrix eingeschlossene Kohlenstoff? Jegliche Vegetation, auf dem Lande oder im Meer, setzt vielfältige Verbindungen wie Pflanzenwachse, Fettsäuren, Tannine oder Terpene frei (*Leiprecht, 1992*) – man denke nur an die vielfältigen Geruchseindrücke. Auch Einzelereignisse wie Wald- und Steppenbrände befördern große Mengen kohlenstoffhaltigen Aerosols in die Atmosphäre. Während anthropogene Aktivitäten (Feuer, Brandrodung) seit Anbeginn der menschlichen Siedlungsgeschichte neben der natürlichen Quelle eine weitere, kleine Komponente bildeten, erzeugt der Mensch heute vor allem durch Industrie und Verkehr erhebliche Mengen an kohlenstoffhaltigen Verbindungen (*Legrand, 1992; Cachier, i.V.*).

Für vorindustrielle Zeitbereiche kann davon ausgegangen werden, daß die natürliche Herkunft der Stoffe eine Anpassung an den allgemeinen <sup>14</sup>C-Level im Rahmen der Datierungspräzision erlaubte. Für moderne Zeiten dagegen muß mit paradoxen Ergebnissen gerechnet werden: der durch anthropogene Einflüsse in die Atmosphäre eingebrachte Kohlenstoff stammt zum Großteil aus fossilen Quellen wie Kohle oder Erdöl – diese Alterssignatur könnte neuzeitliche Proben (im Sinne der <sup>14</sup>C-Datierung) durchaus älter als tatsächlich alte Proben erscheinen lassen. Da jedoch das Datierungsproblem nicht im Zeitraum der letzten Jahrzehnte bis Jahrhunderte liegt, sondern im Bereich einiger Jahrtausende, ist dieser Umstand für die folgenden Betrachtungen nicht von Relevanz.

Im Laufe des atmosphärischen Transportes finden vielfältige chemische Umwandlungen der eingebrachten organischen Stoffe statt. Es entstehen – beispielsweise durch Oxidation unter Einwirkung des natürlichen UV-Lichtes – Carboxylsäuren, Alkohole, Ketone und eine umfangreiche Menge weiterer Substanzen, die aufgrund ihrer Löslichkeit vom Niederschlag ausgewaschen

werden (Leiprecht, 1992 und Verweise dort). Die ungeheure Komplexität der Kohlenstoffverbindungen und ihrer Chemie hat dafür gesorgt, daß die Vorgänge bis heute im Detail noch unverstanden sind und es vielleicht auch bleiben werden. Likens et al. (1983) geben den Prozentsatz identifizierter Substanzen in Niederschlagsproben mit ungefähr 40% an, le Clerq (1997) spricht für Meerwasser von unter 30%. Der Rest kann nur klassifiziert werden. Abbildung 2-1 gibt eine Übersicht der einzelnen Fraktionen:

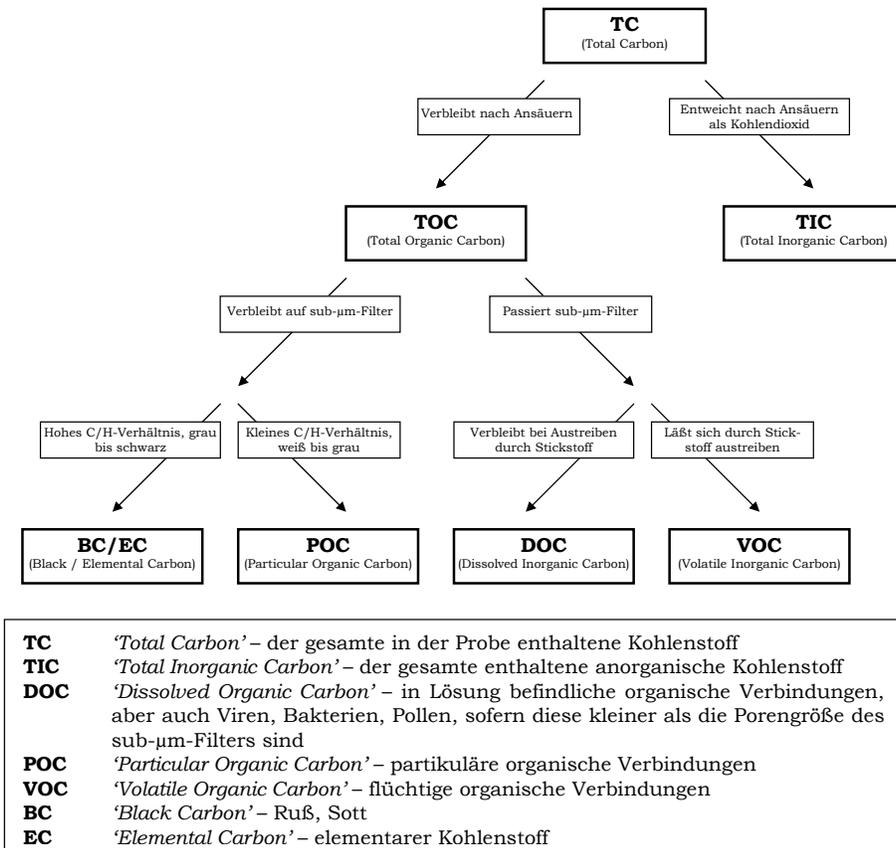


Abbildung 2-1: Klassifikation der in wässrigen Proben enthaltenen Kohlenstofffraktionen. Die Verhältnisse der verschiedenen Stoffgruppen können sich je nach Herkunft der Probe stark unterscheiden. So findet sich in Meerwasserproben beispielsweise dreißig Mal mehr anorganischer als organischer Kohlenstoff (le Clerq, 1997). In Reinluftniederschlagsproben dagegen sind die Anteile ungefähr gleich (Leiprecht, 1992; vgl. 3.1.4, S. 31).

Aber auch über Verhältnisse und Konzentrationen identifizierter Spezies bestehen in der Literatur große Meinungsverschiedenheiten. Als Beispiel seien nur zwei Messungen von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in Zentralgrönland genannt, deren Ergebnisse sich um 3 Größenordnungen unterscheiden (Jaffrezo, 1994; Wagenbach, persönliche Mitteilung).

Der Versuch einer Bilanzierung des Gesamtkohlenstoffgehaltes über die in Niederschlagsproben enthaltenen Einzelverbindungen scheint zum Scheitern verurteilt und stattdessen die Wahl einer Methode zur Messung des Summenparameters TOC sinnvoll. Letztere kann durch ihre Grundkonzeption

dann auch die Möglichkeit zur Extraktion des Kohlenstoffes für spätere  $^{14}\text{C}$ -Analysen bieten.

## 2.2 TOC-Meßverfahren

### 2.2.1 Prinzipielle Arbeitsweise

Allen Meßverfahren, die den Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in reinen Wässern messen, sind drei Schritte gemeinsam:

- Zunächst wird der in der Probe befindliche anorganische Kohlenstoffanteil, meist Hydrogencarbonat, durch Säurezugabe (bis zu einem pH-Wert zwischen 2 und 3) als Kohlendioxid ausgetrieben und aus der Probe entfernt. Wichtig ist hierbei eine möglichst vollständige Abtrennung, da nichtentfernter anorganischer Kohlenstoff später fälschlicherweise dem TOC-Wert zugeschlagen werden kann.
- Danach werden die organischen Substanzen oxidiert, d.h. in  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Hierbei ist in erster Linie die Reaktionsausbeute bzw. die Effizienz der Oxidation entscheidend.
- In einem letzten Schritt wird das aus der organischen Fraktion erzeugte Kohlendioxid quantifiziert und so auf eine TOC-Konzentration in der Probe zurückgeschlossen. Da das  $\text{CO}_2$  nach Austreiben des anorganischen Anteils zudem das gesamte organische Material repräsentiert, kann es bei geeigneter Weiterverarbeitung als  $^{14}\text{C}$ -Probe dienen.

In welchem Umfang hierbei Einzelfractionen, d.h. DOC, POC und eventuell EC und BC (vgl. Abbildung 2-1, S. 7), gemessen werden, hängt von der konkreten Wahl der Methode ab. So wird die partikuläre Fraktion (POC) oft vor der Messung durch einen Filter abgetrennt und gesondert oxidiert. Für andere Teilmessungen, wie z.B. BC oder EC – die in der Regel nur einige Prozent des Gesamtgehaltes ausmachen – existieren optische bzw. thermographische Meßmethoden (*Cachier, 1994*).

### 2.2.2 Spezielle Anforderungen für $^{14}\text{C}$ -Messungen

Unter dem Gesichtspunkt späterer  $^{14}\text{C}$ -Messungen sind besondere Anforderungen an die Meß- bzw. Extraktionsmethoden zu stellen:

- Eine sehr sorgfältige Entfernung des anorganischen Kohlenstoffes muß sichergestellt sein und
- auch geringe Kontaminationen – mit organischem aber auch mit anorganischem Kohlenstoff aus der Umgebung – müssen so gut wie möglich unterbunden werden.

Der Grund liegt in der überproportionalen Empfindlichkeit der Altersbestimmung. Der Zusatz von 5% „modernem“ (d.h. der heutigen Alterssignatur entsprechendem) organischem Kohlenstoff oder 5% „totem“ (d.h. inaktivem)  $\text{HCO}_3^-$  ändert den TOC-Wert zwar nur um ebenfalls 5%. Diese geringe Abweichung wird innerhalb der Meßfehler eventuell eine untergeordnete Rolle spielen. Die Altersbestimmung einer 10.000 Jahre alten Probe aber änderte sich dadurch bereits um 1.000 Jahre.

Bei hohen Ansprüchen an die Genauigkeit der Messung kann die Menge des benötigten Kohlenstoffs den genannten Wert von 50–100  $\mu\text{g}$  durchaus überschreiten. Da in alpinen Proben Konzentrationen im 100 ppbC<sup>1</sup>-Bereich erwartet werden, muß die zu wählende Methode grundsätzlich die Möglichkeit einer Extraktion des Kohlenstoffs aus einigen Litern Probe bieten.

### 2.2.3 Meßmethoden

- Den ältesten Weg, den organischen Gesamtkohlenstoffgehalt einer wässrigen Probe zu bestimmen, stellt die sogenannte naßchemische Oxidation (*‘Wet chemical oxidation’* – WCO) dar. Die TIC-freie Probe wird hierbei in einem Glasgefäß mit einem starken Oxidans, beispielsweise  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , eingeschlossen und mehrere Stunden hoch erhitzt. Das entstandene Kohlendioxid wird bei Öffnen des Gefäßes nachgewiesen. Die chemische Oxidierbarkeit einzelner Komponenten kann jedoch stark variieren, so daß die TOC-Ausbeute ungewiß ist. Auch besitzt die Methode einen hohen sogenannten Blankwert<sup>2</sup> (*Sharp, 1995*) und bietet sich nur schwerlich für die Extraktion des  $\text{CO}_2$  – gerade bei größeren Probemengen – an (*Eadie et al., 1978*).
- Die heutzutage am weitesten verbreitete Methode ist die katalysierte Hochtemperaturoxidation (HTCO), bei der ein kleiner Tropfen (ca. 100  $\mu\text{l}$ ) der TIC-freien Probe in einen von Sauerstoff durchströmten Quarzofen (Temperatur ungefähr 800–1000°C) injiziert wird. Diese Methode kommt mit sehr wenig Probenmaterial aus und bietet eine so gut wie vollständige Oxidation des TOC, doch ergibt sich durch die geringe Probemenge die Gefahr einer Kontamination bei niedrigen Konzentrationen. Zudem stellen auch hier das Auffangen des  $\text{CO}_2$  zur Weiterverwendung und der Durchsatz gerade bei großen Probenmengen Probleme dar (*le Clercq, 1997*).
- Das Eintrocknen der Probe unter nachfolgender Oxidation des zurückbleibenden Salzes in einem Ofen wird zumeist zur Bestimmung des POC-Gehaltes benutzt. Die partikulären Verbindungen werden dabei vor dem Eintrocknen auf einem Quarzfilter bei Durchgang der wässrigen Probe gesammelt und anschließend verbrannt. Für die DOC-Fraktion besteht

---

<sup>1</sup> Meist wird der Kohlenstoffgehalt in ppmC = 1000 ppbC =  $\mu\text{g}$  Kohlenstoff / g Probe angegeben. Üblich ist auch  $\mu\text{M}$  = 12  $\mu\text{g}$  Kohlenstoff/ml Probe = 12 ppmC.

<sup>2</sup> Als *‘Blank’* wird ein vom Prozeß selbst erzeugter, fälschlicherweise als Teil des Meßwerts erscheinender Betrag bezeichnet.

aber die Gefahr eines Materialverlustes während der Trocknung (*le Clercq, 1997*). Desweiteren ist das Auffangen des Kohlendioxids auch bei dieser Vorgehensweise nicht unproblematisch.

- Eine weitere Methode nutzt die Oxidation von organischen Substanzen durch UV-Licht (*Druffel, 1989*). In der mit Sauerstoff gesättigten Probe entsteht auf diese Weise zunächst Ozon, dann ein O(<sup>1</sup>D)-Singlett. Dieses bildet mit dem Wasser OH-Radikale, die die eigentliche Oxidation des TOC bewirken (*Gulyas, 1993*). Die Prozedur besitzt als großen Vorteil die Möglichkeit, im Durchfluß betrieben zu werden, wodurch sowohl die Kontamination niedrig gehalten als auch ein hoher Umsatz an Material erreicht werden kann (*Williams, 1967*). Es werden jedoch unterschiedliche Erfolge im Aufschluß der organischen Verbindungen berichtet (*Leiprecht, 1992*).

Von den angeführten Methoden scheint aufgrund der für die Analyse von alpinen Proben bestehenden besonderen Anforderungen nur die Oxidation mittels UV-Licht geeignet. Dies schlug sich in der Wahl des ‚UltraTOC1500‘ als zentralem Element einer Apparatur zur TOC-Messung nieder.

### 2.3 TOC-Werte in Reinluftniederschlägen

Bevor eine <sup>14</sup>C-Messung an den in der Eismatrix eingeschlossenen Substanzen vorgenommen werden kann, muß zunächst abgeschätzt werden, wieviel TOC in dem zu datierenden Bohrkernabschnitt enthalten ist. Dies bestimmt die Menge des zur Datierung benötigten Eises. Eine Recherche der betreffenden wissenschaftlichen Literatur förderte nur wenige – und oft widersprüchliche – Angaben zu Tage. Im folgenden soll ein Überblick gegeben werden:

Detaillierte Untersuchungen organischer Inhaltsstoffe in allgemeinen Niederschlägen bieten *Likens et al. (1980)*. Für Proben einer urbanen und einer entlegenen Region wurden mittlere Konzentrationen von 2.370 ppbC bzw. 1.280 ppbC und – wie die vorwiegend vegetative Herkunft der organischen Verbindungen erwarten läßt – ein Jahresgang mit einem Faktor von ~3,0 bzw. ~1,4 festgestellt. Für Reinluftgebiete, beispielsweise die Polarregionen, erwartet man erheblich weniger organische Spurenstoffe.

Zwei in der Nähe der Bohrstelle Summit (Zentralgrönland) gemessene Schneeschächte wiesen so auch ein Hintergrundniveau von 200 bzw. 130 ppbC auf (*Cachier, 1997*). Einige Jahre zuvor war ein Schacht am selben Ort mit Werten von 17–30 ppbC (*ebend.*) gemessen worden. Dagegen hatte *Kamawura (1996)* bei der Bestimmung von Fettsäuren in einem Eiskern von Site-J (ebenfalls Grönland), der ungefähr den Zeitraum vom 17. Jahrhundert bis heute repräsentierte, zwischen 700 und 5.700 ppbC, im Mittel 1.700 ppbC TOC entdeckt.

Für die Antarktis konnte nur eine Veröffentlichung zum Gesamtgehalt an organischen Kohlenstoffen gefunden werden. Folgt man als Anhaltspunkt

den Ammonium-Werten, so sollte die Konzentration des organischen Kohlenstoffes in der kontinentalen Antarktis gegenüber grönländischen Werten nochmals eine Größenordnung tiefer liegen. Von *Nishikiori (1997)* wurde dies zwar für Fettsäuren bestätigt. Doch der Gesamtkohlenstoffgehalt wurde mit 290 bis 4.900 ppbC, im Mittel 2.000 ppbC, ähnlich dem in Grönland bestimmt. Dies entspräche dem von *Likens (1983)* gemessenen Niveau nahe New York City – nur ein Beispiel für die erheblichen Inkonsistenzen der in der Literatur aufgeführten Meßwerte, die starke Zweifel an der Verwertbarkeit aufkommen lassen.

Für hochalpine Bohrplätze werden zum einen sehr geringe TOC-Konzentrationen im Winterschnee, der den kontinentalen Hintergrund repräsentiert, auf der anderen Seite im Sommer aber auch vergleichsweise hohe Werte aufgrund thermischer Konvektionen und naher Quellen erwartet (*Wagenbach, 1994a*). Dies spiegelt sich neben den anorganischen Ionen auch in den ausgeprägten Jahregängen organischer Säuren wider, die bei Messungen auf dem Col du Dôme (Mont Blanc-Massiv, Frankreich) eine Variabilität mit einem Faktor zwischen 2,5 und 3,0 für rezenten Schnee gezeigt hatten. Vor allem für die Ionen der häufigsten organischen Säuren – Formiat, Acetat, Oxalat und Glycolat – steht bereits ein ausgefeiltes Analyseverfahren und umfangreiches Datenmaterial zur Verfügung (*Legrand, 1997; Legrand, 1995; Legrand, 1992*). Doch stellen diese nur einen Teil der gesamten organischen Fraktion – bei urbanen und Niederschlägen einer ländlichen Region zwischen 11–14% (*Likens, 1983*), bei zwei alpinen Schneeschächten 6–9% und in der Basaleisschicht eines Tiefbohrkerns des Colle Gnifetti 30–50% (*diese Arbeit*).

Für den Col du Dôme existiert weiterhin eine TOC-Meßreihe des Kernes ACD-97. Die Werte zeigen über drei Meter Tiefe (wasseräquivalent<sup>3</sup>) hinweg ein Hintergrundniveau zwischen 15 und 30 ppbC und – mit den anorganischen Hauptionen korrelierte – Spitzenwerte von 100 bis 400 ppbC (*Cachier, persönliche Mitteilung*).

*Pichlmayer et al. (1997)* untersuchten die Quellgebiete von Verschmutzungen, die hochalpine Probeorte erreichen, mittels Isotopenmessungen von Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff. In diesem Rahmen wurden in der Winter- und Frühjahrsschneedecke am Sonnblick-Observatorium (Hoher Tauern, Österreich) Gesamtkohlenstoffkonzentrationen zwischen 70 und 500 ppbC mit einem Mittelwert von 250 ppbC gemessen.

*Leiprecht* entwickelte 1992 am IUP eine Apparatur zur Extraktion von Kohlenstoff aus großen Wasserproben durch Filtration und Eintrocknung mit anschließender Verbrennung. Dabei wurden unter Bedarf mehrerer Liter Materials zum ersten Mal Proben des Colle Gnifetti gemessen. Für eine Firnprobe

---

<sup>3</sup> Umrechnung der absoluten Tiefenachse eines Gletschers unter Berücksichtigung der Dichte von Schnee, Firn oder Eis, im folgenden 'w.e.' abgekürzt.

ergaben sich 800 ppbC, für die obersten 130 cm eines Eisbohrkernes (Zumsteinkern) 373 ppbC.

Die wenigen in der Literatur gefundenen Werte bieten keine wirklich sicheren Anhaltspunkte über die Menge an organischen Kohlenstoff, die man in Reinluftgebieten und speziell im vorindustriellen Eis der Alpen erwarten darf. Hinzu kommt, daß das Ziel der Forschungen des Instituts für Umweltphysik, der Colle Gnifetti (und seine tiefen Schichten), zusätzliche, erschwerende Bedingungen stellt, die im folgenden umrissen werden sollen.

Tabelle 2-1: Übersicht Literaturwerte zum TOC-Gehalt in Niederschlägen, speziell in Reinluftgebieten

<b>Probenort</b>	<b>Art der Probe(n)</b>	<b>TOC-Wert</b>	<b>Quelle</b>
<b>Allgemeine Niederschläge</b>			
<b>Städtische Gebiete</b>			
Detroit, USA	Niederschlagsproben	920 ppbC	<i>Cachier, 1995</i>
Ithaca, USA	Niederschlagsproben	450–4.870 ppbC, im Mittel 2.370 ppbC	<i>Likens, 1983</i>
Heidelberg	Niederschlagsprobe	3.000 ppbC	<i>Leiprecht, 1992</i>
<b>Entlegene ('remote'/'rural') Gebiete</b>			
Hubbard Brook, USA	Niederschlagsproben	100–3.230 ppbC, im Mittel 1.280 ppbC	<i>Likens, 1983</i>
Michigan, USA	Niederschlagsproben	822 ppbC	<i>Cachier, 1995</i>
Mace Head, Irland	Niederschlagsprobe	97 ppbC	<i>Cachier, 1995</i>
<b>Grönland</b>			
Summit	Schneeschart 1989	15–30 ppbC	<i>Cachier, 1994</i>
Summit	Schneescharte 1992	Hintergrund 200 ppbC Spitzen 500–900 ppbC	<i>Cachier, 1997</i>
Summit	Schneeschart 1995	Hintergrund 130 ppbC Spitzen 200–300 ppbC	<i>Cachier, 1997</i>
Dye 3	Tiefbohrkern	57 ppbC	<i>Cachier, 1995</i>
Site-J	Tiefbohrkern	700–5.700 ppbC, im Mittel 1.700 ppbC	<i>Kamawura, 1996</i>
<b>Antarktis</b>			
H 15	Tiefbohrkern	290–4.900 ppbC, im Mittel 2.000 ppbC	<i>Nishikiori, 1997</i>
<b>Alpen</b>			
Sonnblick	Schneeproben	70–500 ppbC, im Mittel 250 ppbC	<i>Pichlmayer, 1997</i>
Col du Dôme	Kern ACD-97	Hintergrund 15–30 ppbC, Spitzen 100–400 ppbC	<i>Cachier, persönl. Mitteilung</i>
<b>Colle Gnifetti</b>			
	Schneeprobe	800 ppbC	<i>Leiprecht, 1992</i>
Zumsteinhang	Firnkern	130 ppbC	<i>Leiprecht, 1992</i>

## 2.4 Der Colle Gnifetti

### 2.4.1 Beschreibung der meteorologisch-glaziologischen Rahmenbedingungen

Der Colle Gnifetti (Abbildung 2-2), im Monte Rosa-Massiv der Schweizer Alpen nahe Zermatt gelegen, ist neben dem Col du Dôme (Mont Blanc-Massiv) und dem Colle del Lys (ebenfalls Monte Rosa-Massiv) einer der wenigen alpinen Gletscher, die sich für Bohrkernstudien eignen. Aufgrund seiner Eigenschaften erfüllt er die Bedingungen für eine chronologische Archivierung von Niederschlägen über mehrere Jahrhunderte. Zudem stehen auch die zur verlässlichen Interpretation der Zeitreihen notwendigen Informationen wie glaziologisch-meteorologische Rahmenbedingungen, Gletschergeometrie oder

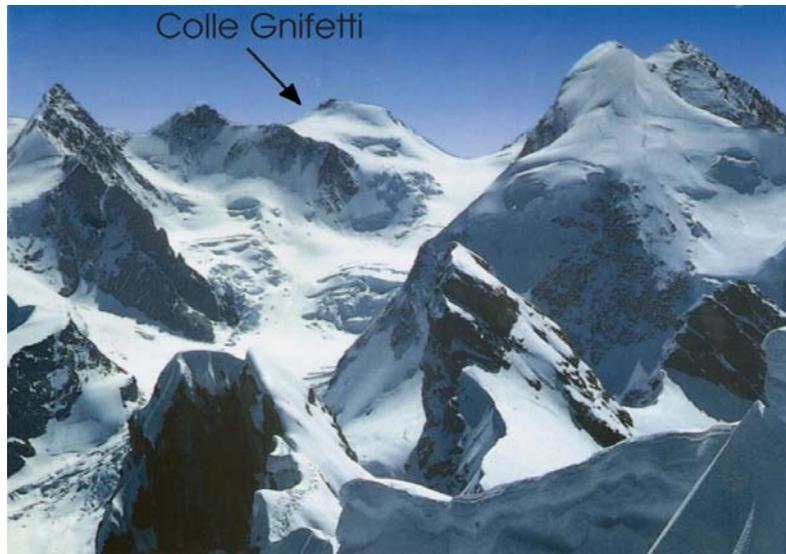


Abbildung 2-2: Blick vom Breithorn auf den Colle Gnifetti zwischen Zumsteinspitze (links) und Signalkuppe (rechts). Ganz rechts der Lyskamm, am linken Bildrand die Dufort-Spitze. Photo: Wagenbach.

Fließverhalten zur Verfügung. Mit seiner geringen Größe von nur 30 ha und seiner exponierten Lage an einer der höchsten Steilwände der Alpen (auf der Photographie nicht zu sehen) zeigt dieser Firnsattel aber auch in besonderem Umfang die beschriebenen Probleme kleinskaliger Eisarchive.

Der Colle Gnifetti erstreckt sich zwischen Zumsteinspitze im Nordwesten (4.562 m ü. NN) und Signalkuppe (4.554 m ü. NN) im Südosten auf einer Höhe von etwa 4.450 m ü. NN. Seit 1977 betreibt das Institut für Umweltphysik hier Eiskernstudien (Wagenbach, 1994b). Untersuchungen haben gezeigt, daß der Colle Gnifetti mit einer mittleren Firntemperatur von  $-15^{\circ}\text{C}$  ein „kalter“ Gletscher ist, der grob der sogenannten Rekristallisations-Infiltrations-Zone zugeordnet werden kann (Haeberli und Funk, 1988). Das bedeutet, daß die Depositionschronologie der Jahresschichten erhalten bleibt, da sich aufgrund der niedrigen Firntemperaturen der Einbruch von Schmelzwasser auf dünne, oberflächennahe Schichten beschränkt (Schotterer et al., 1978). Auch wird davon ausgegangen, daß der Gletscher seine Form während der letzten Jahrhunderte nicht wesentlich geändert hat und sich somit im Gleichgewichtszustand bezüglich der Massenbilanz befindet (Haeberli et al., 1988).

Der Winterschnee des Colle Gnifetti repräsentiert das troposphärische Hintergrundniveau. Im Sommer wird dieser Reinluftstatus hauptsächlich durch thermische Konvektionsereignisse aus der kontinentalen Mischungsschicht unter Luftmassenansttransport lokaler Quellen oder durch den Antransport saharastaubhaltiger Luftmassen aus dem Norden Afrikas unterbrochen (*Wagenbach et al., 1988*). Die Spurenstoffkonzentrationen können daher einen Jahresgang mit einem Faktor von bis zu fünf aufweisen (*Preunkert, 1994*).

Die stark windexponierte Lage des Colle Gnifetti aber führt zur einer außergewöhnlichen Erosion der Schneedecke, so daß regelmäßige saisonale Jahresgänge meist nicht zustande kommen und gar ganze Jahresschichten wieder abgetragen werden können (*Schotterer et al., 1985*). Durch sonnenbedingte Eislagenbildung wird die Sommerschneedecke etwas besser vor der Windeinwirkung geschützt, doch in der Zeit von Herbst bis Frühjahr findet auf dem Colle Gnifetti praktisch keine Nettoakkumulation statt. Trotz der dadurch verursachten starken zeitlichen und räumlichen Variationen im Depositionsverhalten werden Langzeittrends gut konserviert (*Wagenbach, 1989*).

Aus mehreren Gründen wird auf dem Colle Gnifetti bereits seit längerem neben des für mehrere hundert Jahre nachgewiesenen<sup>4</sup> noch erheblich älteres Eis erwartet:

- Die hauptsächlich durch Winderosion kontrollierte Schneeakkumulation auf dem Colle Gnifetti ist mit 25–80 cm w.e. (*Alean et al., 1984*) im Gegensatz zu anderen alpinen Probenplätzen (Col du Dôme, 4.250 ü. NN – 320 cm w.e./Jahr, *Preunkert, persönliche Mitteilung*; Colle del Lys, ebenfalls 4.250 ü. NN – 150 cm w.e./Jahr, *Maggi, persönliche Mitteilung*) relativ gering. Dies begünstigt bei einer Eisdicke von 130 Metern im Sattelpunkt die Archivierung langer Niederschlagszeiträume.
- Die mittlere Eistemperatur im Basalbereich beträgt durchschnittlich  $-12,2 \pm 2,0^\circ\text{C}$  (*Haerberli und Funk, 1988*; *Haerberli und Funk, 1991*). Das bedeutet, daß der Gletscher an seinem Bett festgefroren ist und nicht darüber hinweggleiten kann. Die hohe Schubdeformation im felsbettnahen Bereich führt zu einer starken Stauchung der Zeitachse längs eines Bohrkerns.

---

<sup>4</sup> Außer der Rekonstruktion anthropogener Einwirkungen seit Mitte des letzten Jahrhunderts liegen Hinweise auf Klimasignale aus den Jahren 1450–1850 vor (*Hebestreit, 1995*).

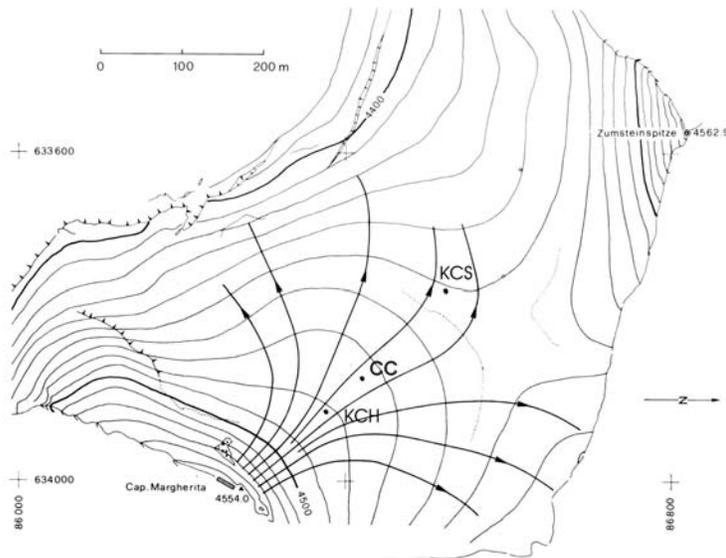


Abbildung 2-3: Oberflächentopographie und Fließlinien des Colle Gnifetti mit den Positionen der drei beschriebenen Tiefbohrungen.

Die Erwartungen schien sich zu bestätigen, als im Rahmen des EUROTRAC-Programms ALPTRAC 1982 ein Tiefbohrkern, das sogenannte ‚ChemieCore‘ (CC), am IUP bis auf das Felsbett auf anorganische Hauptionen, stabile Wasserisotopomere, Mineralstaub und Schwermetalle untersucht wurde. Der Schwerpunkt der Analysen lag auf der Rekonstruktion der anthropogenen Schadstoffanstiege seit Mitte

des 19. Jahrhunderts. Isotopenmessungen am unteren Kernende zeigten jedoch Einbrüche (vgl. Anhang), die dem in polaren Eiskernen gefundenen Übergang zur letzten Eiszeit entsprechen.

Doch bereits die Datierung des oberen Kernabschnittes, die bis ungefähr in die Mitte des letzten Jahrhunderts vorangetrieben werden konnte, warf enorme Probleme auf. Nicht nur die Tatsache, daß auf dem Colle Gnifetti keine regelmäßigen saisonalen Jahresgänge zustande kommen, auch die Abnahme der Jahresschichtdicke (vgl. Abbildung 2-5, s.u.) mit zunehmender Tiefe machte ein Abzählen der Schichten im ‚ChemieCore‘ unmöglich. Bereits in 40 m (30 m w.e.) Tiefe des insgesamt 64 m (50 m w.e.) langen Kernes lassen sich zwei Jahrhunderte nachweisen (vgl. Abbildung 2-4, s.u.). In der Abnahme der Jahresschichtdicke zeigt sich die starke Verzerrung der unteren

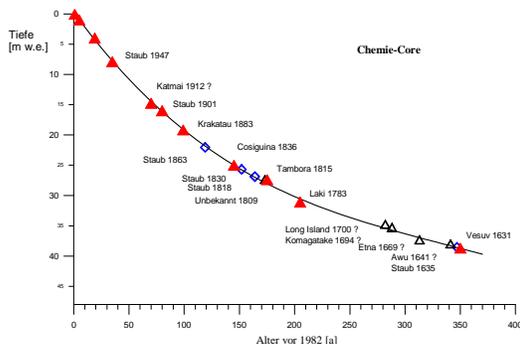


Abbildung 2-4: Datierungshypothese für das ‚ChemieCore‘ (Schäfer, 1995).

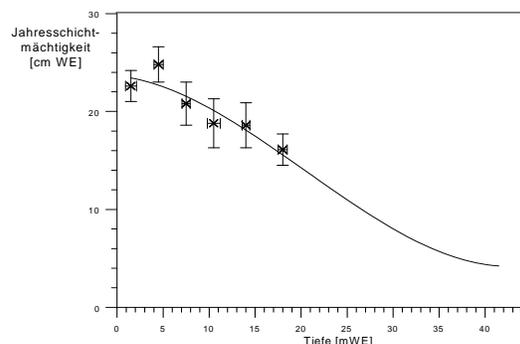


Abbildung 2-5: Jahresschichtdicke des ‚ChemieCore‘ in Abhängigkeit von der Tiefe (Schäfer, 1995).

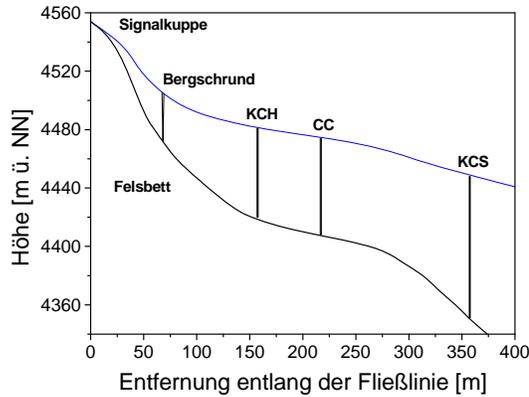


Abbildung 2-6: Positionen der drei Tiefbohrungen entlang der gemeinsamen Fließlinie. Der Bergschrund überhalb des KCH markiert den eigentlichen Gletscherbeginn.

Schichten des am Felsbett festgefrorenen Gletschers. Eine Extrapolation der Kurve läßt beinahe beliebige Eisalter zu.

Aufgrund dieser Hinweise erhob sich die Frage, ob mehrere tausend Jahre altes, wenn nicht gar pleistozänes Eis in den basalen Schichten des Colle Gnifetti zu finden sei – ein einmaliges Klimaarchiv der gesamten abendländischen Zivilisationsgeschichte.

Das Folgeprogramm der Europäischen Union, ALPCLIM, ging dieses Problem mit zwei weiteren Tiefbohrungen im Sommer 1995 an. Die Bohrstellen der als ‚KlimaCores‘ bezeichneten Eiskerne befanden sich 60 m über (KCH – ‚KlimaCore Hang‘) bzw. 125 m unterhalb (KCS – ‚KlimaCore Sattel‘) der des ‚ChemieCore‘ (Abbildung 2-3, S. 15, und 2-6, s.o.). Tabelle 2-2 gibt eine Übersicht über einige ihrer grundlegenden physikalischen Parameter. Die Position der drei Kerne entlang einer gemeinsamen Fließlinie bedingt, daß sich Effekte in allen drei Kernen reproduzieren müssen. Tatsächlich wurden dieselben basalen Isotopensignaturen in vergleichbarer relativer Tiefe wiedergefunden (vgl. Abbildung 4-5, S. 61, und Anhang).

Tabelle 2-2: Grundlegende Parameter der zwei 1995 auf dem Colle Gnifetti vorgenommenen Tiefbohrungen im Vergleich zum ‚ChemieCore‘ (1982). Für die Bestimmung der Dichte- und Tiefedaten wurden die Ausreißer-korrigierten und über Fehlstellen interpolierten Dichtedaten verwendet (vgl. Anhang). Die Umrechnungsfunktionen zwischen absoluter und wasseräquivalenter Tiefe besitzen eine maximale Abweichung von 16 cm (KCS, CC) bzw. 11 cm (KCH). Die Bestimmung der rezente Akkumulationsrate der ‚KlimaCores‘ basiert auf Messung des Tritium-Maximums 1963 (Keck, persönliche Mitteilung).

Parameter	KlimaCore Hang (KCH)	ChemieCore (CC)	KlimaCore Sattel (KCS)
Bohrdatum	Juni 1995	August 1982	Juni 1995
Länge, absolut	60,35 m	64,01	99,93 m
Länge, wasseräquival.	45,02 m w.e.	49,85 m w.e.	78,65 m w.e.
Kritische Dichte	10,0 m	8,0 m	10,5 m
Firn/Eis-Übergang	36,0 m	32,7 m	45,0 m
Basale Dichte (5 m)	0,896 g/cm <sup>3</sup>	0,893 g/cm <sup>3</sup>	0,902 g/cm <sup>3</sup>
Rezente mittlere Akkumulationsrate	24,5±1,0 cm w.e./a	24 cm w.e./a	53,5±2,0 cm w.e./a
Umrechnung absolute in wasseräquivalente Tiefe	$x' = -3,98 \cdot 10^{-5} x^3 + 7,68 \cdot 10^{-3} x^2 + 4,29 \cdot 10^{-1} x$	$x' = -4,95 \cdot 10^{-5} x^3 + 8,47 \cdot 10^{-3} x^2 + 4,22 \cdot 10^{-1} x$	$x' = -2,72 \cdot 10^{-5} x^3 + 6,20 \cdot 10^{-3} x^2 + 4,38 \cdot 10^{-1} x$
Umrechnung wasseräquivalente in absolute Tiefe	$x = 3,07 \cdot 10^{-4} x'^3 - 2,97 \cdot 10^{-2} x'^2 + 2,06 \cdot x'$	$x = 2,89 \cdot 10^{-4} x'^3 - 2,87 \cdot 10^{-2} x'^2 + 2,04 \cdot x'$	$x = 1,13 \cdot 10^{-4} x'^3 - 1,72 \cdot 10^{-2} x'^2 + 1,94 \cdot x'$
mit: $x'$ – Tiefe wasseräquivalent, $x$ – Tiefe absolut			

In diesen basalen Bereichen versagen die herkömmliche Datierungsverfahren jedoch endgültig. Saisonale Strukturen sind schon im oberen Kernabschnitt kaum zu erkennen. Leithorizonte wie Saharastäube oder Vulkaneruptionen können, aufgrund der unregelmäßigen Depositionsgeschichte (die im ungünstigsten Fall komplette Ereignisse entfernt) und der unbekanntem Zunahme der in einem Kernstück repräsentierten Zeit nicht eindeutig chronologisch zugeordnet werden. Auch der Versuch einer Datierung des unteren Bereiches durch Methan schlug fehl, da die gemessenen Werte von bis zu 2.400 ppb weit über Atmosphärenniveau lagen (*T. Blunier, persönliche Mitteilung*, vgl. 5.2, S. 64).

Eine  $^{14}\text{C}$ -Datierung an den in der Eismatrix eingeschlossenen organischen Verbindungen böte daher eventuell die einzige verbleibende Möglichkeit, das Alter der basalen Schichten festzustellen. Diese Methode aber ist in eine Anzahl wechselseitig abhängiger Rahmenbedingungen eingebunden:

- (1) Die geforderte Genauigkeit der  $^{14}\text{C}$ -Datierung bedingt die benötigte Menge an Kohlenstoff.
- (2) Diese Menge bestimmt zusammen mit dem Kohlenstoffgehalt in der jeweiligen Tiefe des Colle Gnifetti die Länge des benötigten Kernmaterials.
- (3) Die Kernlänge spiegelt eine Zeitspanne wider – diese wiederum stellt Bedingungen an die  $^{14}\text{C}$ -Datierung, d.h. an Punkt (1).

### 2.4.2 Fließmodell

Eine Abschätzung von Punkt (3) erfordert eine grobe Modellierung des Fließregimes, um die benötigte Alters-Tiefeverteilung zu erhalten. Für diesen Zweck wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit ein einfaches Bewegungsmodell entwickelt, welches eine verbesserte Version der am IUP entwickelten Berechnung eines 2D-Fließfeldes (*Haeberli et al., 1988*) darstellt.

Um das Geschwindigkeitsfeld  $[u(x,y), v(x,y)]$  des Eises im Gletscher zu bestimmen, geht man von einem streng zweidimensionalen Fließen entlang der gemeinsamen Fließlinie der drei Kerne aus, ignoriert also transversale Effekte – insbesondere in Sattelnähe. Impliziert verwendet wird das Gletscher Fließgesetz über die angenommene Tiefenabhängigkeit der Horizontalgeschwindigkeit  $u(x,y)$ :

$$u(x, y) = u_0(x) \cdot \left[1 - \left(\frac{y}{H(x)}\right)^{n+1}\right]$$

mit:  $u_0$  – Oberflächengeschwindigkeit,  $H$  – Gletscherdicke (wasseräquivalent),  $n$  – Gletscher Exponent (hier:  $n=3$ ),  $y/x$  – Tiefen- bzw. Longitudinal-Koordinate entlang der Fließlinie

Dieser Ansatz entspricht dem laminaren Eisflußmodell mit der Schubspannung  $\tau_{xy}$  als einziger von Null verschiedener Spannungs-Komponente. Die Horizontalgeschwindigkeit an der Oberfläche  $u_0(x) = u(x,0)$  ergibt sich aus der

Massenerhaltung zwischen Gesamtschneeakkumulation oberhalb der Stelle  $x$  und Gesamtmasse des durch das Lot an  $x$  transportierten Eises:

$$\int_{x_0}^x A(x') \cdot dx' = \int_0^H u(x, y) \cdot dy$$

$x_0$  stellt dabei die Position des stromaufwärts gelegenen Bergschrunkes als Beginn des Gletschers und  $A(x)$  die ortsabhängige Akkumulationsrate dar. Aus  $u(x, y)$  erhält man schließlich die Vertikalgeschwindigkeit  $v(x, y)$  durch die Kontinuitätsgleichung:

$$\frac{\partial v(x, y)}{\partial y} = - \frac{\partial u(x, y)}{\partial x}$$

Da aber das Felsbett  $F(x)$  nicht parallel zur Oberfläche verläuft, wurde zusätzlich zur Randbedingung des am Felsbett festgefrorenen Gletschers (d.h.  $u(H)=0$ ) noch

$$\frac{v(x, H)}{u(x, H)} = \frac{\partial F(x)}{\partial x}$$

angenommen, was zu einen zusätzlichen kinematischen Korrekturterm

$$\frac{y}{H(x)} \cdot \frac{\partial F(x)}{\partial x} \cdot u(x, y)$$

für  $v(x, y)$  führt.

Eine geschlossene Lösung ist für  $[u(x, y), v(x, y)]$  nur in sehr stark vereinfachten Fällen möglich. Doch können nach Vorgabe der speziellen Randbedingung (d.i. der Position eines Startpunktes auf der Gletscheroberfläche) Trajektorien numerisch errechnet werden.

Das Modell wurde mit der Geometrie des Colle Gnifetti, einer Interpolation der gemessenen Akkumulationsraten im oberen Bereich des Gletschers und den Positionen der drei Tiefbohrkerne ausgestattet. Der Weg des Eises wurde auf 120 Trajektorien (Abbildung 2-7, S. 19) in Halbjahresschritten bis in ein Alter von 20.000 Jahren verfolgt. Abbildung 2-8 (S. 20) zeigt die daraus errechnete Tiefe-Alters-Relation für das KCS, die ca. 1.750 Jahre abdeckt.

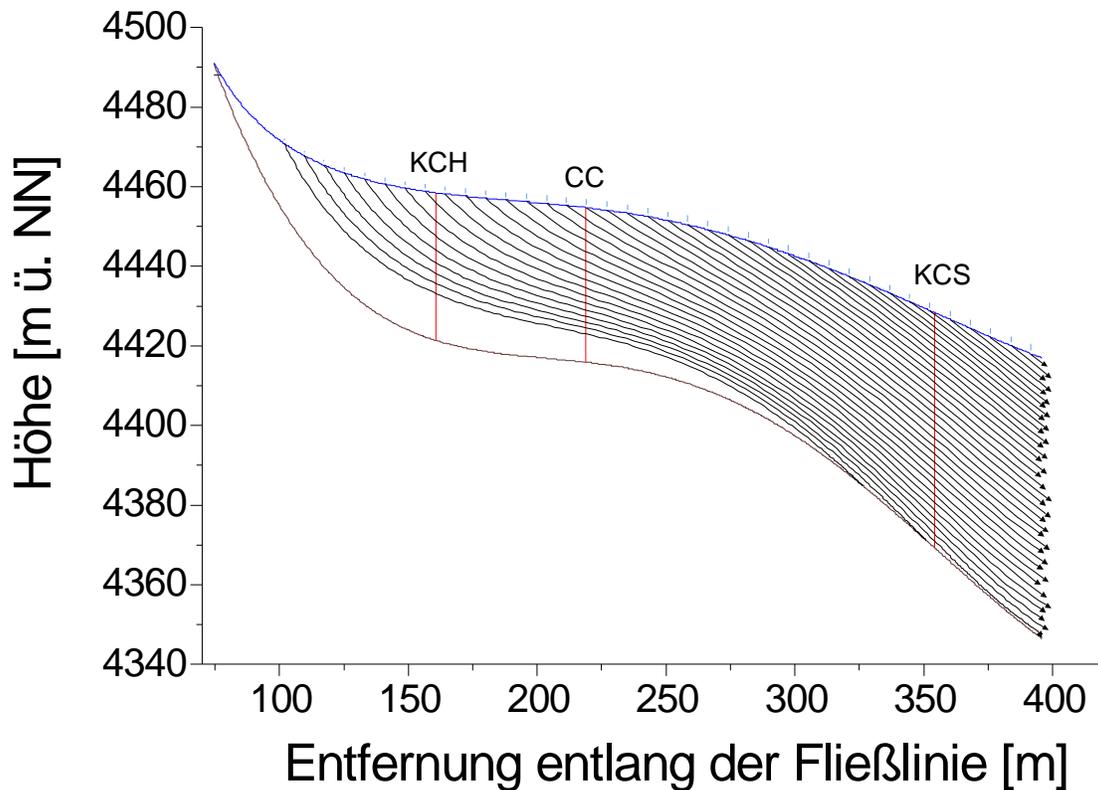


Abbildung 2-7: Querschnitt durch den Colle Gnifetti entlang der gemeinsamen Fließlinie der drei Tiefbohrungen zusammen mit 40 der 120 Trajektorien, die zur Modellierung der Alters-Tiefe-Relation benutzt wurden. Die Höhe der vertikalen Linien auf der Gletscheroberfläche gibt die lokale Zehn-Jahres-Akkumulation wieder.

Trajektorien, die am obersten Rand starten, scheinen sich auf dem Weg bergab ins Felsbett zu bohren. In diesem Fall aber würde das Modell eine graphische Notiz ausgeben. Vielmehr ist hier der Effekt des rapiden Verzögerens des Eisflusses ab einer bestimmten Tiefe zu erkennen. In den letzten Metern über dem Felsbett erstarrt die Bewegung praktisch<sup>5</sup>. Dieses „Abknicken“ zeigt sich auch in Abbildung 2-8 bei etwa 60 m w.e.

Das Modell eignet sich sicher nicht für genaue Analysen der Fließdynamik, da bereits der zweidimensionale Ansatz zu eng gefasst ist. Doch dient es einer groben Abschätzung der Vorgänge des Gletscherfließens und der in einem Abschnitt eines Bohrkernes repräsentierten Zeit in Abhängigkeit von der Tiefe.

Es lassen sich folgende, exemplarische Schlüsse ziehen:

- Für die Herstellung eines unverdünnten ‘Targets’ (einer Probe) für die <sup>14</sup>C-AMS-Analyse werden ca. 100 µg Kohlenstoff benötigt.

<sup>5</sup> Dies führt auch zur Differenz zwischen maximalem Trajektorienalter (20.000 Jahre) und Obergrenze der Tiefe-Alters-Relation (1.750 Jahre). Zufällig trifft keine der Trajektorien den Kern im Bereich über 2.000 Jahren.

- Messungen des TOC-Gehaltes tiefer Schichten (vgl. 4.6, S. 60) liegen bei 100–150  $\mu\text{gC/kg}$  (ppbC). Geht man konservativ von 70  $\mu\text{gC/kg}$  aus, so bedeutet das bei einer realistischen 1/3-Kernfläche eine Länge der Probe von etwas mehr als einem Meter.
- Nach der fließdynamischen Grobdatierung des KCS umfaßt ein Abschnitt dieser Länge in einer Tiefe von 60 m w.e. (80 m abs.) einen Zeitraum von 60 Jahren bei einem mittleren Alter von 650 Jahren. Im Tiefenbereich von 70 m w.e. (91 m abs.) und einem mittlere Alter von 1.500 Jahren repräsentiert ein Meter bereits 400 Jahre. Daher spielt in den untersten Bereichen der analytische Datierungsfehler eine untergeordnete Rolle. So darf auch eine Verdünnung des Targetmaterials mit inaktivem Kohlenstoff für die AMS in Erwägung gezogen werden, was die Menge an benötigtem Kernmaterial noch senken könnte.

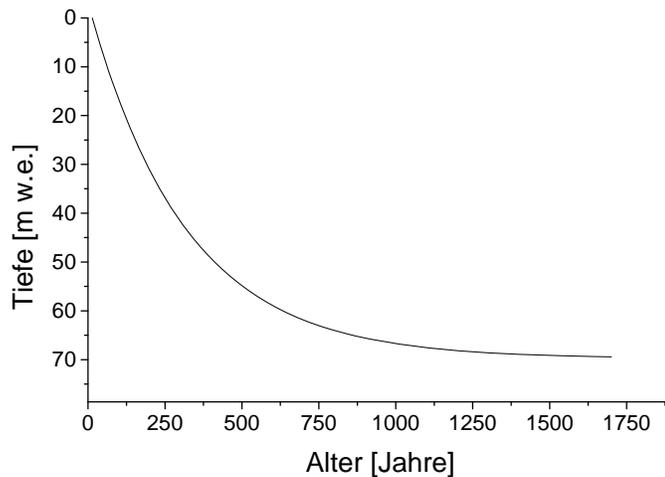


Abbildung 2-8: Berechnete Tiefe-Alters-Beziehung für das ‚KlimaCore Sattel‘ (KCS). Deutlich zu sehen ist der rapide Anstieg der in einem Meter Eisbohrkern repräsentierten Zeit mit der Tiefe.

Anhand dieser eng verknüpften und empfindlichen Parameter zeigt sich die Notwendigkeit, genaue Informationen über den Kohlenstoffgehalt des Eises auf dem Colle Gnifetti durch einen möglichst minimalen Eingriff zu erhalten. Und dies um so mehr, als Erkenntnisse, selbst wenn die Literatur sie böte, sogar von anderen alpinen Gegendern nur schwer auf die speziellen Bedingungen des Colle Gnifetti übertragen

werden könnten. Daher hat einer Extraktion und Messung des  $^{14}\text{C}$  die Entwicklung und Anwendung einer Methode zur Messung des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff, die nur kleine Probenmengen verbraucht, vorauszugehen.

### 2.4.3 TOC als eigenständiger Parameter

Die Messung organischer Kohlenstoffgehalte muß aber nicht nur der Prospektierung späterer  $^{14}\text{C}$ -Datierungen dienen. TOC kann auch als eigenständiger Meßparameter Informationen über die klimatische Vergangenheit liefern.

Der für die tiefsten Schichten im grönländischen Inlandeis nachgewiesene Anstieg von Kohlendioxid (auf 12.000 ppm) und Methan (6.000 ppb) bei gleichzeitiger Abnahme des O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Verhältnisses um einen Faktor vier wurde auch in den basalen Schichten des Colle Gnifetti gefunden (*Souchez, 1997; Blunier, persönliche Mitteilung*, vgl. 2.4.1, S. 17, und Abbildung 4-5, S. 61). So liegt eine zweite Motivation der TOC-Messungen in dem Verdacht begründet, daß die als Artefakt klassifizierten, schnellen CO<sub>2</sub>-Schwankungen auf die Oxidation organischer Spurenstoffe zurückzuführen seien. Daß dieser Effekt aber noch nie in antarktischen Bohrkernen beobachtet wurde, wird ohne Meßwerte dem dortigen niedrigen TOC-Niveau zugeschrieben (*Wagenbach, persönliche Mitteilung*).

Eine neue These sucht die Herkunft dieses Effektes jedoch nicht allein im Karbonat der Eismatrix, sondern in der Vergangenheit der Eisschilde (*Souchez, 1997*). So wird vermutet, daß Grönland einst statt von Eis von Sumpf und Morast bedeckt war, deren letzte Überreste heute in den tiefen Schichten der Gletscher zu finden sind. Das kann für den Colle Gnifetti aber schon aufgrund seiner Höhe mit Sicherheit nicht zutreffen (*Wagenbach, persönlich Mitteilung*). In Rahmen dieser Problemstellung kommt dem Gesamtgehalt an organischem Kohlenstoff in den untersten Abschnitten der Tiefbohrungen eine tragende Rolle zu.



## 3 Methodik

Am Beginn der vorliegenden Arbeit stand vor allem die Überprüfung der Grundfunktionen und -elemente des neuen Analysators und seiner generellen Eignung zur beabsichtigten Messung des TOC-Gehaltes alpiner Proben (vgl. 3.1). Zudem mußte die Probenbehandlung überprüft und modifiziert werden (vgl. 3.2, S. 32). Da in der Regel nur sehr wenig Probenmaterial zur Verfügung steht und eine Messung vom Analysator im vom Hersteller vorgesehenen Normalbetrieb in diesem Fall nicht geleistet werden konnte, wurde ein spezieller FIA-Aufbau entwickelt (vgl. 3.3, S. 39), der aber erst nach einer Modifikation der Analysatorsteuerung zum Erfolg führte (vgl. 3.4, S. 46).

### 3.1 Der ‚UltraTOC1500‘-Analysator im Normalbetrieb

#### 3.1.1 Aufbau und prinzipielle Funktionsweise

Der ‚UltraTOC‘-Analysator wurde zur ständigen Überwachung organischer Kohlenstoffgehalte in industriellen Prozeßwässern entworfen. Die bei dieser Art der Anwendung auftretenden Bedingungen – u.a. ein kontinuierlicher Probenfluß und vergleichsweise langsame Änderungen der zu messenden Konzentrationen – bestimmen Konstruktion und Arbeitsweise des Gerätes. Abbildung 3-1 zeigt das Funktionsprinzip des ‚UltraTOC1500‘, das sich aus den in 2.2 (S. 8) beschriebenen drei Stufen zusammensetzt.

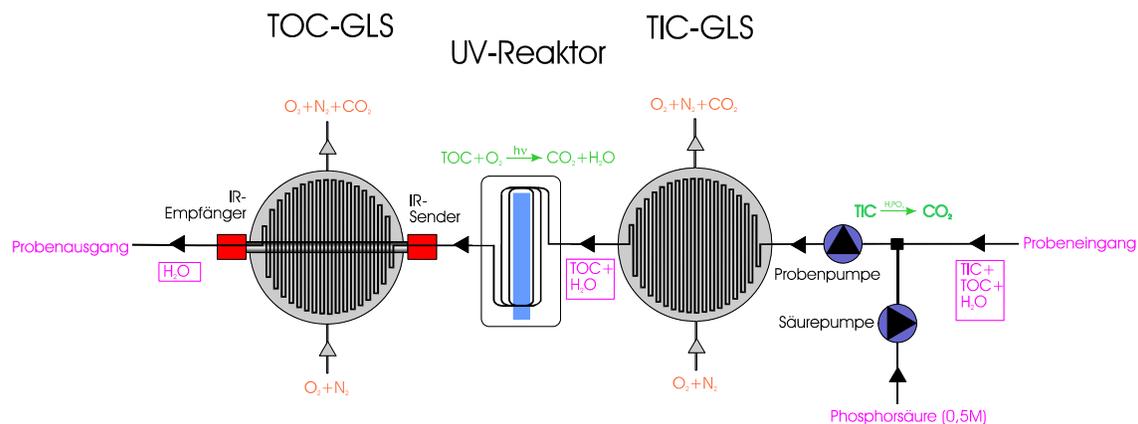


Abbildung 3-1: Funktionsschema des ‚UltraTOC1500‘. Der Probenweg verläuft von rechts nach links. Violett sind Flüssigkeiten, orangefarbig Gase und grün die wichtigsten chemischen Reaktionen dargestellt.

- (1) Die (zweimalige) Abtrennung des Kohlendioxids im Durchfluß nach Anäuern (TIC) bzw. Oxidation (TOC) geschieht mittels sogenannter ‚Gas Li-

quid Separators' (GLSs: TIC- und TOC-GLS). Diese Einheiten bestehen aus einer Wasser- und einer Gasseite, die durch eine wasserundurchlässige, für Gase aber permeable Membran voneinander getrennt sind (Abbildung 3-2, S. 25).

- (2) Um den Oxidationsprozeß im Durchfluß gewährleisten zu können, verwendet der ‚UltraTOC‘ einen UV-Reaktor, in dessen Innerem der Probenstrom in Quarzglasschleifen mehrfach um eine Quecksilberdampf-Lampe geführt wird.
- (3) Die Quantifizierung des TOC findet durch Messung des CO<sub>2</sub>-Gehaltes auf der Gasseite des zweiten (des sogenannten TOC-)GLS mit Hilfe einer Infrarot-Meßstrecke statt. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration bildet sich als Gleichgewicht zwischen dem durch die Membran diffundierendem und dem durch das Spülen der Gasseite mit Trägergas abtransportiertem CO<sub>2</sub>. Durch aufgegebene Standards kann dem CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtswert im GLS eine TOC-Konzentration in der Probe zugeordnet werden. Der Meßbereich des ‚UltraTOC‘ reicht laut Hersteller von einem bis 1.000 ppbC, in einem speziellen ‚Carrier‘-Betriebszustand durch zusätzliches Verdünnen des CO<sub>2</sub> im TOC-GLS bis 5.000 ppbC.

Der ‚UltraTOC‘ kennt drei Arbeitsmodi (‚Standard‘, ‚Medium‘ und ‚Turbo‘), die sich in Geschwindigkeit und – bedingt durch die mehr oder weniger vollständige Entfernung des inorganischen Kohlenstoffs – Meßgenauigkeit unterscheiden.

Tabelle 3-1: Die drei Arbeitsmodi des ‚UltraTOC‘ – Alle Angaben herstellerseitig<sup>6</sup>.

<b>Modus</b>	<b>Durchfluß</b>	<b>TIC-Entfernung</b>	<b>Gleichgewicht erreicht in</b>
‚Standard‘	ca. 2,5 ml/min	99,99%	45–60 Minuten
‚Medium‘	ca. 3,5 ml/min	99,9%	ca. 30 Minuten
‚Turbo‘	ca. 7,5 ml/min	98%	ca. 15 Minuten

Der UltraTOC-Analysator wurde nach Vorversuchen im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich im ‚Turbo‘-Mode betrieben: Er allein bietet für die gestellten Anforderungen akzeptable Meßzeiten, während gleichzeitig eine Entfernung von 98% des TIC auch unter dem Gesichtspunkt der <sup>14</sup>C-Datierung ausreichend erscheint.

### 3.1.2 Grundelemente des Analysators

Im folgenden sollen die grundlegenden funktionellen Komponenten des ‚UltraTOC‘ näher charakterisiert werden.

<sup>6</sup> Soweit nicht ausdrücklich erwähnt, wurden alle angegebenen technischen Daten des ‚UltraTOC1500‘ durch eigene Untersuchungen bestimmt, da sich die Dokumentation des Herstellers als sehr dürftig erwies.

### 3.1.2.1 Pumpe

Der Probenstrom wird innerhalb des Analysators von einer Kreiselkolbenpumpe gefördert. Der Fluß der Pumpe wurde wiederholt gemessen und betrug zwischen 5,5 und 6,9 ml/min. Es konnte ein klarer Zusammenhang zwischen der stetigen Abnahme des Probenflusses und der Betriebsdauer gefunden werden, der sich aus dem langsamen Absetzen von makroskopischen Partikel (u.a. Pumpenabrieb) in den engen GLS-Schleifen erklärt. Dieser Vorgang schlägt sich auch in einem Anstieg des Pumpendruckes nieder, dessen Normalbereich zwischen 100 und 200 kPa liegt. Bei zu geringer Pumpleistung resp. zu hohem Druck wurden die GLSs demontiert und gesäubert. Zudem wurde ein Whatman-Quarzfilter vor dem Probeneingang montiert. Durch seine Dimensionierung hält dieser Vorfilter bei geringem Druckabfall nur groben Schmutz, aber kein POC ab.

### 3.1.2.2 Säure

Um das TIC aus der Probe zu entfernen, wird herstellerseitig empfohlen, den ‚UltraTOC1500‘ mit 0,1 molarer Phosphorsäure ( $H_3PO_4$ ) zu betreiben. Mittels einer Schrittpumpe wird der Probenstrom über ein T-Stück mit der Säure, die in einem externen Glasgefäß aufbewahrt wird, versetzt. Der Säurefluß wurde mit  $\sim 0,7$  ml/Stunde bestimmt, das Mischungsverhältnis beträgt somit je nach Probenstromfluß zwischen 1:1.700 und 1:2.100. Messungen ergaben einen pH-Wert der angesäuerten Probe von 3,3. Um eine vollständige Entfernung des TIC zu garantieren, wurde 0,5 molare Phosphorsäure (resultierender pH: 3,1) eingesetzt (*Springer, Institut Fresenius, persönliche Mitteilung*).

### 3.1.2.3 ‚Gas Liquid Separators‘ und Trägergas

#### *Funktionsweise*

Um im Durchfluß eine möglichst komplette Abtrennung des Kohlendioxids zu erreichen, wird die Probe in den GLSs über eine mäandrierende Strecke mit einer Gesamtlänge von ca. 7,3 Metern geleitet. Dabei ist eine Seite des Weges, entsprechend einer Fläche von ca. 75 cm<sup>2</sup>, durch eine Teflonmembran abgeschlossen. Hydrophob und nur für Gase durchlässig, kann sie den Probenstrom auf der Wasserseite des GLS halten. Auf der Gasseite sorgt ein

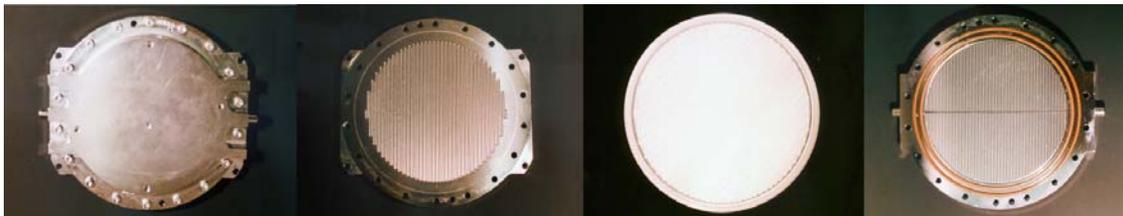


Abbildung 3-2: ‚Gas Liquid Separator‘ – Von links nach rechts: teilmontierter Zustand, Wasserseite, Membran, Gasseite. Zu sehen ist der TOC-GLS, kenntlich an den runden Ausläufern der Infrarot(IR)-Meßstrecke auf beiden Seiten und den horizontal angeordneten Durchbohrungen zum Gasaustausch mit der dahinter liegenden Meßstrecke. Auf den Ausläufern sitzen im vollmontierten Zustand Infrarotsender und -empfänger. Der Durchmesser der GLSs beträgt ungefähr 19 cm.

Reingasstrom ('Carrier gas' – Trägergas) für den Abtransport des diffundierten Kohlendioxids. Die GLSs sind auf ca. 48°C temperiert.

Die zylinderförmige CO<sub>2</sub>-Meßzelle besitzt ein Volumen von 6,44 cm<sup>3</sup>. Die vom Infrarot-Strahl durchleuchtete Strecke beträgt 8 Zoll bzw. 20,3 cm. Eventuelle Konzentrationsgradienten werden über die Zelle hinweg gemittelt. Unbekannt war zu Beginn der Messungen der Fluß von Trägergas im TOC-GLS, der die Dynamik der Zelle entscheidend mitbestimmt. Folgende Überlegungen erlaubten eine grobe Abschätzung: Wird das Gerät im sogenannten 'Carrier Mode' betrieben, werden laut Hersteller zusätzlich 15 cm<sup>3</sup> Trägergas pro Minute in den TOC-GLS eingelassen. Die CO<sub>2</sub>-Meßwerte betragen dann ungefähr ein Zehntel derer im Normalmodus. Bei einer hieraus angenommenen Verdünnung von 1:10 betrüge der Trägergasfluß unter normalen Umständen ein Neuntel des 'Carrier'-Modus, also ca. 1,65 cm<sup>3</sup>/Minute. Die exakte Bestimmung des Flusses und der Dynamik im GLS wurde erst später möglich und findet sich in Abschnitt 3.4.3. Für den TIC-GLS gibt das Betriebshandbuch je nach eingestelltem Vordruck einen Trägergasfluß von 25–40 cm<sup>3</sup>/Minute an. Da dieser für die TOC-Messung unerheblich ist, wurde hier keine genauere Bestimmung durchgeführt.

#### *Betrieb mit synthetischer Luft als Trägergas*

Der Hersteller schlägt als Trägergas zum Betreiben des 'UltraTOC' hochreinen (mindestens sogenannten 4.8-) Sauerstoff vor. Aus verschiedenen Gründen – u.a. der hohe Preis für derartiges Gas – sollte die Möglichkeit getestet werden, medizinischen Sauerstoff oder synthetische Luft einzusetzen. Hierfür mußte aber geprüft werden, ob in beiden Gasen ebenfalls ein niedriger CO<sub>2</sub>-Gehalt vorlag, um keinen zusätzlichen, ggf. unkontrollierbaren Blank-Effekt in der Infrarot-Meßzelle zu erhalten. Bei synthetischer Luft mußte zudem der Sauerstoffgehalt zur Sättigung der Probe im ersten GLS ausreichen. Nur so können im UV-Reaktor genügend Ozon und damit OH-Radikale gebildet werden, um den vollständigen Aufschluß zu gewährleisten. Es wurde ein Vergleich der Blankwerte (nach Rezirkulation über mehrere Tage), des Meßwertes einer Testlösung und der Effizienz nach dem Versuchsaufbau wie unter 3.1.2.5 (S. 27) beschrieben unternommen:

*Tabelle 3-2: Vergleich synthetische Luft – medizinischer Sauerstoff. Die Blankwerte weisen darauf hin, daß der CO<sub>2</sub>-Gehalt beider Gase offenbar geringer als der des vom Hersteller bei der Eichung des IR-Detektors benutzten Trägergases war (zu den negativen CO<sub>2</sub>-Meßwerten vgl. 3.1.3, S. 29).*

<b>Meßgröße</b>	<b>Synthetische Luft</b>	<b>Medizinischer Sauerstoff</b>
Trägergas-Blankwert	-2,54 ppm CO <sub>2</sub>	-2,40 ppm CO <sub>2</sub>
Meßwert [Formiat]	824 ppbC	863 ppbC
Effizienz [Formiat]	108±5%	95±5%

Der Vergleich zeigte, daß der Meßwert der Testlösung bei der Verwendung synthetischer Luft zwar um 4,5% niedriger, die Effizienz jedoch höher war. Es wurde angenommen, daß der Unterschied im Bereich der Fehlerschwan-

kungen (~5%) liegt und für alle weiteren Versuch synthetische Luft verwendet.

### 3.1.2.4 Auswertelektronik

Die Steuerelektronik des ‚UltraTOC‘ bildet aus den momentanen Infrarot-Meßwerten abgeleitete Rechengrößen, beispielsweise Änderung und zweite Ableitung der CO<sub>2</sub>-Konzentration im TOC-GLS. Mit Hilfe empirischer Konstanten der Membrandyamik errechnet sie hieraus bereits vor Erreichen des CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtes einen geschätzten TOC-Wert. Wie Abbildung 3-3 zeigt, ist diese Vorhersage ca. fünf Minuten nach einer

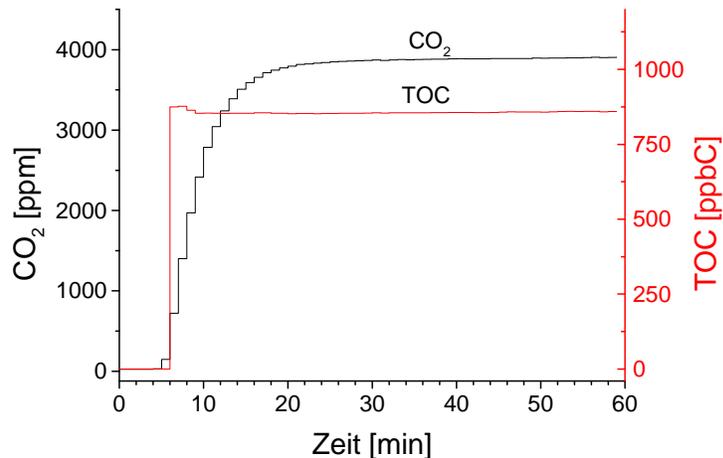


Abbildung 3-3: Charakteristische Standardmessung des ‚UltraTOC‘ – Zu erkennen ist das Einstellen des CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtes und der dem Gleichgewicht vorgreifende TOC-Schätzwert. Die Zeitverzögerung zwischen Probenaufnahme und Reaktion des Analysators ergibt sich aus dem Weg der Probe zur eigentlich Nachweisstelle, dem TOC-GLS.

Konzentrationsänderung im Probenstrom befriedigend genau, während vom Erreichen des CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtes (mit 97% des Endwertes) erst nach 15 Minuten gesprochen werden kann. Im industriellen Einsatz ist das Gerät meist nur sehr langsamen Schwankungen der TOC-Konzentration im Probenstrom ausgesetzt. Bei der beabsichtigten Benutzung des ‚UltraTOC‘ als Meßgerät für einzelne Eis- und Schneeproben große Konzentrationsänderung und damit lange Einstellzeiten beim Wechsel von einer Probe auf eine andere auf. Dies wird sich als Problem für die beabsichtigten Ziele der Arbeit herausstellen, das im vom Hersteller vorgesehenen Normalbetrieb nicht lösbar ist und zur Einbindung des Analysators in einen FIA („Fließ-Injektions-Analyse“)-Aufbau führte (vgl. 3.3, S. 39).

Ebenfalls in der Abbildung zu erkennen ist die – herstellerseitig festgelegte – Ausgabe von Minutenmittelwerten, die über eine serielle Schnittstelle durch einen PC aufgezeichnet werden können. Wir werden sehen, daß auch dies sich als nicht ausreichend für unsere Zwecke erwiesen hat und umfangreicher Änderungen bedurfte (vgl. 3.4, S. 46).

### 3.1.2.5 UV-Oxidations-Reaktor

Um die Effizienz des UV-Reaktors einschätzen zu können und eine eventuelle Stoffabhängigkeit der TOC-Oxidation zu untersuchen, wurden Lösungen

verschiedener organischer Substanzen hergestellt. Da der ‚UltraTOC‘ die zu messenden Kohlenstoffverbindungen in CO<sub>2</sub> umwandelt und somit aus der Probe entfernt, kann, wenn der aus dem Analysator austretende Probenstrom zurück in das als Reservoir genutzte Probengefäß geleitet wird, aus der Abbaurate des TOC auf die Effizienz zurückgeschlossen werden. Die Konzentration im Reservoir ändert sich – eine vollständige Durchmischung vorausgesetzt – gemäß<sup>7</sup>:

$$C(t) = \alpha \cdot C_0 \cdot e^{-\frac{\alpha \cdot d}{(V_R + V_i)} t}$$

mit:  $C_0$  – (Anfangs-)Konzentration,  $\alpha$  – Effizienz,  $d$  – Probenfluß,  $V_R + V_i$  – Reservoirvolumen (Probengefäß + internes Volumen des UltraTOC),  $t$  – Prozeßzeit

Folgende Substanzen wurden untersucht:

*Tabelle 3-3: Substanzen, an denen die Effizienz des UV-Reaktors getestet wurde. Die Fehler stammen hauptsächlich aus der Unsicherheit der Pumpgeschwindigkeit. Die Durchmischung (d.h. die Konzentrationshomogenität) des Reservoirs wurde durch einen Magnetrührer sichergestellt.*

<b>Substanz</b>	<b>Effizienz</b>
Glycerin	98.7±5%
Saccharose (Eichsubstanz)	103±5%
Formiat	104±5%
Grenzgletscherprobe	100±5%

Innerhalb des Fehlerbereiches kann also von einem vollständigen Aufschluß gesprochen werden. Dies widerlegt für den UltraTOC-Analysator den oft unvollständigen Aufschluß von TOC durch UV-Oxidatoren (*Leiprecht, 1992*) – zumindest für das hier betrachtete Probenspektrum.

Für Formiat wurden zudem sieben verschiedene Reservoirvolumina untersucht, um das zur Berechnung der Effizienz notwendige interne Gerätevolumen bestimmen zu können. Es wurde unter Berücksichtigung der zu- und abführenden Probenschläuche auf 34 ml abgeschätzt.

<sup>7</sup> Man könnte auf die Idee kommen, daß auf diese Weise immer eine Effizienz von 100% gemessen werde, der Effekt sich demnach gerade wieder aufhebe, da ja bei Nachweis und Abbau des TOC dieselbe Effizienz  $\alpha$  eingeht. Letzteres ist zwar richtig, doch spiegelt sich der unvollständige TOC-Nachweis im linearen Vorfaktor der obigen Gleichung wider, während sich der Effekt des unvollständigen Substanzabbaus im Exponenten niederschlägt. Daher kann die tatsächliche Effizienz des UV-Reaktors durch Betrachten der logarithmischen Steigung bestimmt werden.

Wie das Beispiel einer 1.275 ppbC-Formiatlösung in Abbildung 3-4 zeigt, verläuft der TOC-Abbau zunächst über lange Zeit exponentiell. Ab etwa 40 ppbC (entsprechend 4,8 ln ppm CO<sub>2</sub>) macht sich eine Trägheit des TOC-GLS, die bei niedrigen Konzentrationen auftritt, bemerkbar (vgl. auch 3.3.1.1, S. 41). Weit später wird zwischen TOC-Abbau und Kontamination der Probe im Reservoir und in der Verschlauchung ein Gleichgewichtsniveau erreicht, dessen Wert von Kalibration, Verschmutzungsgrad des Analysators, Art des Reservoirgefäßes und weiteren Faktoren bestimmt wird.

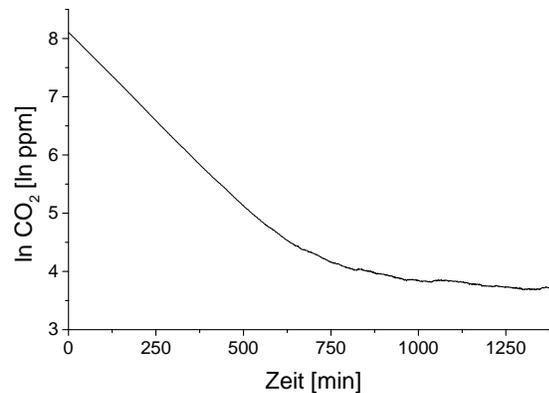


Abbildung 3-4: TOC-Abbau (Formiat) – zu sehen ist die (logarithmisch aufgetragene) direkte Meßgröße CO<sub>2</sub> im TOC-GLS, die der TOC-Konzentration proportional ist. Aufgrund der Reservoirgröße von mehr als einem Liter (1.117 ml) ist die Zeitskala stark gedehnt.

### 3.1.3 Eichung des Analysators

Die Eichung des ‚UltraTOC‘ ist herstellerseitig durch zwei Meßwerte vorgesehen: den CO<sub>2</sub>-Blank im GLS, wenn keine Probe gemessen wird, entsprechend 0 ppbC, und einen einzigen Standard<sup>8</sup>, meist 500 ppbC. Der gesamte Zwischenbereich wird als linear angenommen. Zudem werden im Grunde zwei Prozesse gemeinsam geeicht: Die Messung des CO<sub>2</sub> durch den IR-Strahl und der Umsatz vom TOC in CO<sub>2</sub> (d.h. Effekte wie Ausbeute etc.). Getrennte Kalibrationen sind nicht vorgesehen und im Normalbetrieb des Gerätes auch nicht notwendig.

Der Detektor selbst gab allerdings, wenn nach längerer Betriebspause Umgebungsluft in die IR-Zelle diffundiert war, durchaus plausible Werte von 300–400 ppm CO<sub>2</sub> an, was immerhin auf eine grob richtige Voreinstellung schließen läßt. Der durch komplette Verdunkelung des demontierten Detektors gemessene Nullpunkt lag bei –3,80 ppm CO<sub>2</sub>. Dies erklärt auch die in dieser Arbeit an einigen Stellen angegebenen negativen Kohlendioxidwerte.

Die Überprüfung der Stabilität und Linearität der Eichung war Zweck der folgenden Versuche. Zu Beginn der Messungen lag eine Eichung von seiten des Herstellers vor. Zum Anfertigen der Standards wurde Saccharose in praktisch TOC-freies VE („Voll entsalztes“)-Wasser (s. 3.2.4, S. 38) eingewogen.

<sup>8</sup> Für den unter 3.1.1 (S. 22) erwähnten ‚Carrier‘-Betriebszustand ist ein weiterer Eichpunkt erforderlich. Dies wird im folgenden nicht weiter untersucht, da dieser Betriebszustand für die Arbeit ohne Bedeutung war.

### 3.1.3.1 Stabilität der Eichung

Das Gerät wurde innerhalb von fünf Monaten dreimal mit einem neu angeetzten Saccharosestandard geeicht.

Tabelle 3-4: Überprüfung der Stabilität der Eichung anhand vorgenommener Kalibrationen. Der Proportionalitätsfaktor gibt die pro ppbC TOC gemessenen ppm Kohlendioxid an.

Datum	CO <sub>2</sub> -Meßwert bei Standard	Proportionalitätsfaktor
Juli 98	1.627 ppm CO <sub>2</sub> bei 500 ppbC	3,254 ppm CO <sub>2</sub> / ppbC
September 98	1.576 ppm CO <sub>2</sub> bei 488 ppbC	3,229 ppm CO <sub>2</sub> / ppbC
November 98	1.654 ppm CO <sub>2</sub> bei 500 ppbC	3,308 ppm CO <sub>2</sub> / ppbC
(Linearität) <sup>9</sup>	1.603 ppm CO <sub>2</sub> bei 500 ppbC	3,206 ppm CO <sub>2</sub> / ppbC

Die Kalibration blieb über einen langen Zeitraum und mehrere Eingriffe in das Gerät (Wechseln der externen Gasflaschen, Säubern der GLSs, Ändern des am TIC-GLS anliegenden Trägergasdruckes) mit einer maximalen Abweichung von 2,5% stabil. Dies überrascht, denn offenbar hat die erhebliche Änderung der Probenstromgeschwindigkeit (vgl. 3.1.2.1, S. 25) keinen Einfluß.

Es wurde zudem geprüft, ob die Demontage des Infrarot-Senders und -Empfängers bei Reinigung der Membran (ca. alle 3 Monate) durch eine eventuelle Dejustierung einen Effekt auf die Eichung hat. Der Detektor erwies sich aber demontiert in einem direkten Test als ebenso simpel wie robust, so daß eine Verfälschung von dieser Seite her ausgeschlossen werden kann.

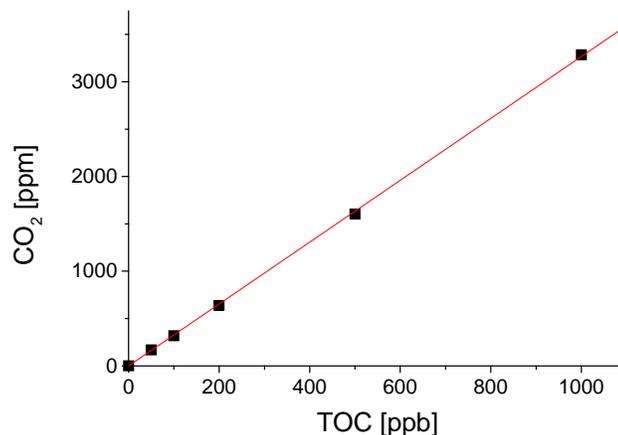


Abbildung 3-5: Überprüfung der Linearität der Eichung

### 3.1.3.2 Linearität der Eichung

Sechs Saccharosestandards (0, 50, 100, 200, 500 und 1000 ppbC) wurden nacheinander mit dem ‚UltraTOC1500‘ gemessen, um die Linearität der Eichung zu überprüfen. Abbildung 3-5 zeigt die Ergebnisse. Eine Geradenanpassung ergab einen Proportionalitätsfaktor von:

$$3,267 \pm 0,016 \text{ ppm CO}_2 / \text{ppbC}$$

womit die Linearität bestätigt werden konnte.

<sup>9</sup> Der vierte Wert stammt nicht aus einer Eichung, sondern aus der Einzelmessung des 500 ppbC-Standards während der Linearitätsüberprüfung.

### 3.1.3.3 Maschinenblank

Der sogenannte Maschinenblank, d.h. die durch den Analysator selbst hervorgerufene Verfälschung des Meßwertes durch interne Kontamination und andere Effekte, wird bei jeder Kalibration neu bestimmt. Hierbei sind zwei Fälle voneinander zu unterscheiden:

- Hat der ‚UltraTOC‘ die Möglichkeit, sehr lange – d. h. mehrere Tage, wie in Abschnitt 3.1.2.5 (S. 27) dargestellt, zu rezirkulieren, so erreicht er einen internen Blank von nahezu 0 ppbC TOC, entsprechend gemessenen  $-2,69$  ppm CO<sub>2</sub> (Detektornullpunkt  $-3.80$  ppm CO<sub>2</sub> + im Trägergas enthaltene<sup>10</sup>  $1,11$  ppm CO<sub>2</sub>). Auf diese Weise konnten u.a. die in Tabelle 3-2 (S. 26) angegebenen Meßwerte für synthetische Luft und medizinischen Sauerstoff erreicht werden.
- In für Messungen üblichen Zeiträumen von im Höchstfall einigen Stunden wurde die Grenze von 0 ppm CO<sub>2</sub> aber nicht unterschritten (vgl. auch drittes Argument unter 3.3.1.1, Stichwort „Vorspannung“, S. 41).

Als Gesamtmaschinenblank wurde die Differenz zwischen dem aus dem Nullpunkt des Detektors und dem im Trägergas enthaltenen CO<sub>2</sub> gebildeten theoretisch kleinsten CO<sub>2</sub>-Wert ( $-2,69$  ppm CO<sub>2</sub>) und dem niedrigsten im Labor erreichten Meßwert ( $-2,54$  ppm CO<sub>2</sub>) angenommen. Es ergaben sich  $0,15$  ppbC. Dies ist nicht zuletzt auf die konsequente Verwendung von Teflon- und Edelmateriale in der externen Verschlauchung zurückzuführen.

### 3.1.4 Einfluß von inorganischem Kohlenstoff auf den TOC-Meßwert

Im Gegensatz z.B. zu Meerwasserproben liegen die zu erwartenden TIC-Werte in Reinluftniederschlagsproben im Bereich der TOC-Konzentrationen (Leiprecht, 1992). Eine Beeinflussung des Meßwertes durch fälschlicherweise als TOC gemessenen inorganischen Kohlenstoff ist also denkbar.

Speziell für alpine Proben ergibt sich folgende Überlegung: Aus dem Normalbereich der Azidität alpiner Proben (Wagenbach, 1996) von  $-4$  bis  $6$  resultiert ein pH-Wert zwischen  $5,2$  und  $5,9$ . Dies entspricht einer freien Protonenkonzentration von  $1,3$ – $6,3$   $\mu\text{mol/l}$ . Aus dem Hydrogencarbonatgleichgewicht

$$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] = 10^{-11,24} \text{ bei } 25^\circ\text{C und } 375 \text{ ppmV CO}_2 \text{ in der Atmosphäre}$$

errechnen sich dann  $0,9$ – $4,4$   $\mu\text{mol/l}$  bzw.  $11$ – $56$  ppbC HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Bei einer Entfernung von 98% im ersten GLS verbleiben also  $0,2$ – $1,1$  ppbC TIC. Dies entspricht ungefähr einem Prozent des erwarteten TOC-Gehaltes vorindustrieller alpiner Proben ( $100$  ppbC TOC) und führte bei einer 10.000 Jahre alten Probe zu einem vernachlässigbaren Datierungsfehler von 50 Jahren.

<sup>10</sup> Am Gaschromatographen des IUP wurden in der verwendeten synthetischen Luft  $1,11$  ppm CO<sub>2</sub> und  $10,3$  ppb CH<sub>4</sub> gemessen. Offenbar hat die Kohlenwasserstoffverbindung Methan keine Auswirkungen auf den TOC-Meßwert in der Probe.

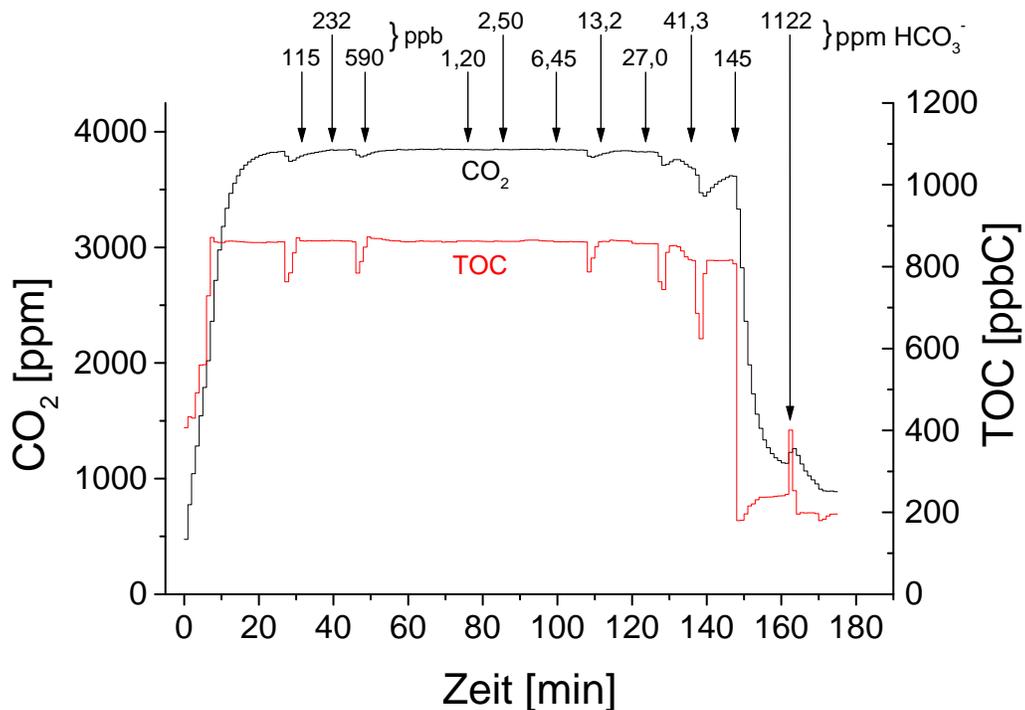


Abbildung 3-6: Auswirkung von hohen TIC-Konzentrationen auf den TOC-Messwert – Die Pfeile geben den Zeitpunkt des Wechsels auf die jeweiligen Hydrogencarbonat-Konzentrationen an. Ein erster Effekt ist bei 41,3 ppm entsprechend 8500 ppbC zu erkennen. Nimmt man eine TIC-Entfernung von 98% an (vgl. Tabelle 3-1, S. 24), so könnten hier 170 ppbC inorganischer Kohlenstoff trotz Austreibens im Probenstrom verbleiben.

Wie aber reagiert der ‚UltraTOC‘ auf sehr hohe TIC-Werte? Abbildung 3-6 zeigt das Ergebnis einer Testreihe, in der eine 860 ppbC-Testlösung mit stark überhöhten Hydrogencarbonatzugaben versetzt wurde. Entgegen der ursprünglichen Annahme stieg die Pufferkapazität der Probe jedoch schnell so stark, daß die Phosphorsäure nicht mehr zum Austreiben des inorganischen Kohlenstoffs ausreichte, und der TOC-Wert einbrach, noch bevor inorganischer Kohlenstoff, der den TIC-GLS passieren konnte, eine fehlerhafte Anhebung des Meßwertes verursachte. Der Punkt, bei dem dieser Effekt auftrat, lag mit 8.500 ppbC (41,3 ppm  $\text{HCO}_3^-$ ) aber weit über den in Niederschlägen zu erwartenden TIC-Werten.

### 3.2 Probenbehandlung

Neben der Inbetriebnahme und Überprüfung der Grundfunktionen des Analysators im Normalbetrieb stellte sich das Problem des Umgangs mit den auf TOC zu messenden Proben. Die am IUP etablierten und für die anorganische Analyse bewährten Methoden der Probennahme sowie der Prozessierung, Lagerung, Dekontamination und Aufgabe mußten auf ihre Tauglichkeit hinsichtlich organischer Spurenstoffe untersucht und gegebenenfalls modifiziert werden.

### 3.2.1 Probennahme

#### 3.2.1.1 Schnee-, Firn- und Schachtproben

Schneeschnäcke werden am IUP traditionell mit Nalgene-Dosen aus Polypropylen (PP) beprobt, indem die Dosen oft direkt in die Schachtwand getrieben werden. Auch Firn- und Neuschneebeben werden zumeist in Kunststoffdosen oder -beuteln gesammelt. Bereits in Erwartung einer Kontamination der Proben durch das hierbei verwendete Kunststoffmaterial wurde bei der Beprobung des Winterschnees 97/98 auf dem Gornergratsee, Monte Rosa Massiv, Schweiz (Abb. 3-7) eine alternative Methode getestet: Parallele Probenreihen wurden sowohl in herkömmliche PP-Dosen gefüllt auch als mit Hilfe eines Edelstahlrohres ausgestochen und in Duranglasflaschen umgefüllt. Nach Aufschmelzen der Proben in den jeweiligen Gefäßen wiesen die Proben in den Nalgene-Dosen einen mittleren TOC-Gehalt von 665 ppbC – gegenüber 236 ppbC in den Glasflaschen – auf. Dies bestätigte die vermuteten Kontaminationseffekte der PP-Dosen. Bereits vor dem Aufschmelzen im Gefäß können organische Substanzen in das durchlässige Material eindringen. Eine spätere Dekontamination des porösen Schnees bzw. Firns ist dann nicht mehr möglich. Daher muß bei dieser Art von Proben von Anfang an auf die Verwendung von kontaminationsfreien Materialien geachtet werden.



Abbildung 3-7: Beprobung der Winterschneedecke 1997/98 auf dem Gornersee/Zermatt, Schweiz. Ergebnisse vgl. auch 4.5, S. 58.

#### 3.2.1.2 Eisproben

Eis und Eisbohrkerne werden am IUP üblicherweise in Polypropylen(PE)-Folie eingeschweißt und gelagert. Eine Kontamination der Außenschicht des Eises durch PE-Folie konnte nachgewiesen werden (in einem Fall wies die äußere Schicht nach mehreren Wochen Lagerung ca. 400 ppbC TOC mehr als das Innere der Probe auf). Aufgrund der sehr geringen Diffusionslängen im Eis darf aber als sicher gelten, daß das Eisinnere nicht betroffen ist. Darauf weisen auch die unter 3.2.2.2 (S. 35) dargestellten Dekontaminationsversuche hin. Es kann nach unserer Erfahrung davon ausgegangen werden, daß – solange das Eis nicht in der Folie selbst aufgeschmolzen und eine adäquate Probenbehandlung und Dekontamination durchgeführt wird – die Lagerung von Eis in PE-Folien im Gegensatz zu Schnee und Firn keine Beeinträchtigung darstellt.

### 3.2.2 Dekontamination

Bei der Dekontamination von Eisproben werden am IUP je nach Anforderung verschiedene Vorgehensweisen verfolgt. Dabei wird in jeden Fall versucht, die verschmutzte äußere Eisschicht zu entfernen. In der Reihenfolge zunehmender dekontaminativer Wirksamkeit, aber auch höheren Zeitaufwandes sind dies vor allem:

- Das Bearbeiten von Eisstücken mit einem Handmikrotom.
- Die Verwendung eines hochreinen elektrischen Hobels.
- Das Abschmelzen der äußersten Schicht und anschließendes Abtrennen der Schmelze.

Die Methode der Dekontamination durch Abschmelzen war von Schäfer (1995) am IUP eingeführt worden, allerdings unter Verwendung von Nalgene-PP-Dosen. Eine Modifikation für TOC-Proben schien daher angeraten.

#### 3.2.2.1 Die neue Abschmelzanlage

Abbildung 3-8 zeigt die neu entworfene und eingesetzte Apparatur. Ein Eisstück (mit einer durchschnittlichen Größe von ungefähr 2x2x6 cm, entsprechend ca. 22 ml Wasser) wird in einen gezogenen Duranglaskonus gelegt, nachdem es zuvor bei 0°C im Kühlschrank temperiert wurde. Diese Vorgehensweise ermöglicht ein langsames Erwärmen des bei -20°C gelagerten Eises ohne Spannungsrisse, durch die später eventuell Spurenstoffe ins Eisinnere gelangen könnten. Die Außenseite des Konus umfließt Wasser, das Raumtemperatur besitzt. Hierdurch wird eine gleichmäßige Abschmelzrate der Probe erreicht. Denn auch hier müssen Risse im Eis, aber auch eine Beeinflussung der organischen Substanzen durch zu hohe Wärmezufuhr vermieden werden. Desweiteren umgibt einen Eisblock eine Kaltluftschicht, die das Schmelzen auf mehrere Stunden hinauszögern kann. Dann aber besteht die Gefahr einer biologischen Aktivität in der Probe, die den TOC-

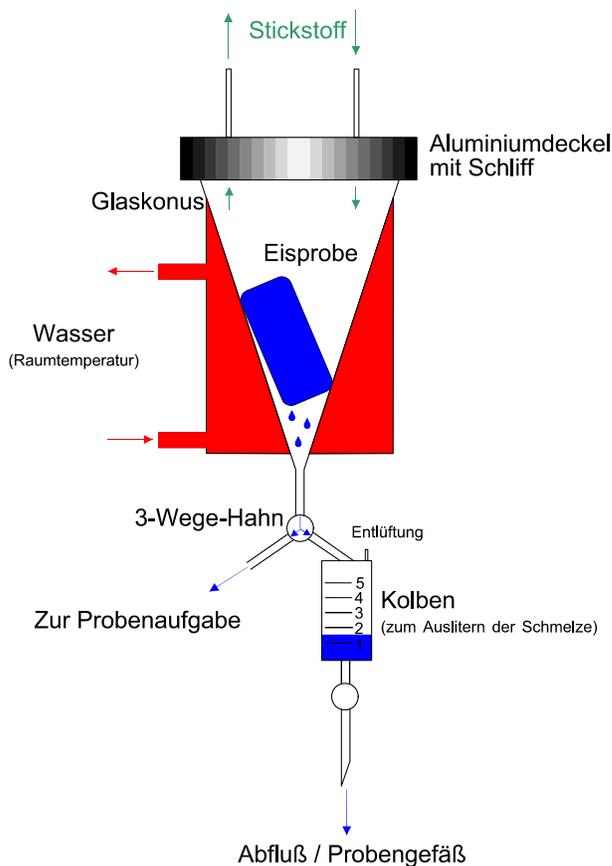


Abbildung 3-8: Funktionsschema der Abschmelzanlage für Eisproben

Abbildung 3-8 zeigt die neu entworfene und eingesetzte Apparatur. Ein Eisstück (mit einer durchschnittlichen Größe von ungefähr 2x2x6 cm, entsprechend ca. 22 ml Wasser) wird in einen gezogenen Duranglaskonus gelegt, nachdem es zuvor bei 0°C im Kühlschrank temperiert wurde. Diese Vorgehensweise ermöglicht ein langsames Erwärmen des bei -20°C gelagerten Eises ohne Spannungsrisse, durch die später eventuell Spurenstoffe ins Eisinnere gelangen könnten. Die Außenseite des Konus umfließt Wasser, das Raumtemperatur besitzt. Hierdurch wird eine gleichmäßige Abschmelzrate der Probe erreicht. Denn auch hier müssen Risse im Eis, aber auch eine Beeinflussung der organischen Substanzen durch zu hohe Wärmezufuhr vermieden werden. Desweiteren umgibt einen Eisblock eine Kaltluftschicht, die das Schmelzen auf mehrere Stunden hinauszögern kann. Dann aber besteht die Gefahr einer biologischen Aktivität in der Probe, die den TOC-

Wert verfälscht (Cachier, 1994). Auf dem Glaskonus liegt ein mit einem Schliff versehener Aluminiumdeckel, der das Gefäß abschließt und durch dessen Öffnungen ein leichter Stickstoff-Überdruck aufgegeben wird, um eine Kontamination der Probe durch die Laborluft zu vermeiden.

Die entstandene Schmelze wird zunächst über einen Drei-Wege-Hahn in einen Meßkolben geleitet, der eine Kontrolle der abgeschmolzenen Menge erlaubt. Danach kann sie durch Öffnen eines weiteren Hahnes in ein Probengefäß für spätere Messungen (z.B. zur Kontrolle der Dekontamination) überführt werden. Ist eine ausreichende Menge des äußeren Eises abgetrennt, wird der Drei-Wege-Hahn geschlossen, die gereinigte Probe restlos aufgeschmolzen und schließlich direkt in den Analysator bzw. die Probenschleife (vgl. 3.3, S. 39) gepumpt.

Mehrere Blanktests der Abschmelzanlage wurden durchgeführt, indem VE-Wasser in den Glaskonus eingefüllt und mehrere Tage dort belassen wurde. Der TOC-Anstieg zeigte direkt nach dem Füllen einen Sprung von 4–14 ppbC (vgl. auch 4.2, S. 54), blieb danach aber unter einer Zunahme von 2,5 ppbC/Tag. Dies ist vermutlich auf eine Kontamination des Wassers während des Umschüttens zurückzuführen und tritt aus diesem Grunde nicht als Schmutzeffekt bei der Messung von Eisproben auf.

### 3.2.2.2 Vergleich der Dekontaminationsmethoden

Der Vergleich verschiedener Dekontaminationsmethoden hinsichtlich des TOC-Gehaltes ergab folgendes Bild (wobei die ohne Fehler angegebenen Daten Richtwerte darstellen):

- (1) Grenzgletscher-Eis, ohne Dekontamination: **220 ppbC**  
 (2) Grenzgletscher-Eis, gehobelt (hoher Materialverlust, ~50%): **75 ppbC**  
 (3) Grenzgletscher-Eis, abgeschmolzen:

(a) nach Aliquotierung in PE-Folie verpackt:

0–5 ml	5–20 ml	Rest (30 ml)
~490 ppbC <sup>11</sup>	98 ppbC	<b>63 ppbC</b>

(b) nach Aliquotierung in Glasflasche:

0–10 ml	10–20 ml	Rest (48 ml)
~90 ppbC	~40 ppbC	<b>34 ppbC</b>

- (4) Testlösung Saccharose, gehobelt: **115 ppbC**  
 (5) Testlösung Saccharose, abgeschmolzen:

0–5 ml	5–10 ml	10–15 ml	15–20 ml	Rest (70 ml)
~200 ppbC	~200 ppbC	~50 ppbC	~50 ppbC	<b>44,5 ppbC</b>

<sup>11</sup> Die ungenauen Werte bei der Messung kleiner Mengen ergeben sich aus der zum Zeitpunkt der Messungen noch nicht ausgereiften FIA (vgl. 3.3ff.).

**(6) Gornergrat-Eisprobe<sup>12</sup>:**

0–5 ml	5–10 ml	10–15 ml	15–20 ml	20–25 ml	25–30 ml	Rest (40 ml)
~630 ppbC	~630 ppbC	~190 ppbC	~130 ppbC	~110 ppbC	~110 ppbC	<b>114 ppbC</b>

Die Tests zeigten:

- daß das Abschmelzen die effektivste Dekontaminationsmethode darstellt.
- daß das Hobeln nur wenig schlechtere Werte erreicht, aber aufgrund des hohen Verbrauches von teilweise mehr als 50% des Materials bei kleinen Proben nicht geeignet erscheint. Zudem erlaubt nur das Abschmelzen im Glaskonus eine Dekontamination ohne weitere Zwischenschritte – wie Transport, Verpackung oder Aufschmelzen – direkt vor Aufgabe der Probe.
- daß nach Abschmelzen von 20–30% der Gesamteismasse ein Niveau erreicht wird, das dem endgültigen Meßwert entspricht.
- daß pro Probe ungefähr eine Viertelstunde für den Abschmelzvorgang benötigt wird.
- daß der Abfall des TOC-Wertes beim Abschmelzen stufenweise vor sich geht, was auf ein ungleichmäßiges Abschmelzen der verschiedenen Seiten der Eisprobe schließen läßt.
- daß darauf geachtet werden sollte, die Eisstücke nach dem Aliquotieren – wenn möglich – in Glasflaschen und nicht in PE-Folie unterzubringen.

### 3.2.3 Probenaufbewahrung

Um die Einwirkung verschiedener Arten von Gefäßen auf den TOC-Gehalt einmal geschmolzener Proben abschätzen zu können, wurde ein Spektrum am IUP verwendeter Probenbehälter mit VE-Wasser befüllt, verschlossen und in definierten Zeitabständen die TOC-Konzentration des Inhaltes bestimmt. Festzuhalten war:

- Duranglas-Flaschen<sup>13</sup> erwiesen sich unter den betrachteten Gefäßen als für unsere Zwecke am besten geeignet. Eine Kontamination während des beobachteten Zeitraumes konnte nicht nachgewiesen werden (<1ppbC).

<sup>12</sup> Die Gornergrat-Schachtproben bestanden ursprünglich aus Schnee, der direkt in Glasflaschen gefüllt worden war. Um einen Teil dieser Probe entnehmen zu können, wurde sie aufgetaut und später wieder eingefroren, daher lag in diesem Falle Eis vor. Die Kontamination resultierte aus dem Zerspringen der Flasche während des zweiten Auftauens.

<sup>13</sup> Duranglas-Flaschen werden mit einer Reihe verschiedener Schraubverschlüsse angeboten, die sich in Farbe, Material und chemischer Beständigkeit unterscheiden. Gearbeitet wurde ausschließlich mit blauen Deckeln, die bis 140°C verwendet werden können. Sie verhalten sich im Gegensatz zu den anderen Modellen neutral gegenüber organischen Spurenstoffen (*Legrand, persönliche Mitteilung*).

Hierbei spielte die Lage der Flasche (eine eventuelle Kontamination durch den Schraubverschluß wurde mittels Lagerung der Flasche kopfüber getestet) oder das Füllvolumen keine Rolle. Ebenso wenig hatte der Standort (helles Labor auf Zimmertemperatur oder abgedunkelter Kühlschrank) einen nachweisbaren Einfluß. Dies gilt allerdings nur für die Kontamination von VE-Wasser durch das Gefäß. Andere Effekte wie Bakterienfraß oder Substanzabbau durch Licht lassen bei realen Proben die Lagerung im Kühlschrank angeraten erscheinen.

- Auch kleinste Mengen wie beispielsweise 5 ml Flüssigkeit in 25 ml-Glasflaschen waren nicht von Kontaminationen betroffen.
- Kunststoffgefäße sind generell mit äußerster Vorsicht zu verwenden. Sie zeigten mit einer Ausnahme hohe Kontaminationen. Bei einer Nalgene-PP-Dose wurde eine lineare Kontaminationsrate von 1 ppbC pro Viertelstunde beobachtet. Zudem scheint eine negative Korrelation der Kontamination und des Füllstandes in den Dosen gegeben zu sein.
- Eine gewisse Überraschung stellten die in der Ionenchromatographie-Analytik verwendeten LSC-Vials aus Polycarbonat (PC) dar. Sie zeigten nur geringe Kontaminationen und sind somit durchaus zum Gebrauch, außer in sehr tiefen Konzentrationsbereichen, geeignet.
- Die Probenaufgabe, zu der der Teflonschlauch des Probeneingangs direkt in den Probenbehälter geführt werden muß, stellt – auch bei Verwendung von Glasflaschen – eine kritische Situation dar. Während dieser Zeit ist die Probe direkt der Laborluft ausgesetzt. Eine Duranglasflasche ohne Schraubverschluß zeigte einen TOC-Anstieg von 173 ppbC nach acht Tagen Standzeit im Labor. Daher wurden die Deckel der Duranglasflaschen und anderer Behälter so modifiziert, daß ein Druckausgleich bei Änderung des Flüssigkeitsstandes ermöglicht und gleichzeitig der Kontakt mit der Laborluft auf das Notwendigste beschränkt wird (Abbildung 3-9). Eine auf diese Weise verschlossene Flasche wies nach acht Tagen statt 173 nur ca. 2 ppbC TOC mehr auf. Da die Standzeit für eine Probenaufgabe weit kürzer ist, kann durch Verwendung dieser Verschlüsse eine Kontamination während der Aufgabe zuverlässig verhindert werden.

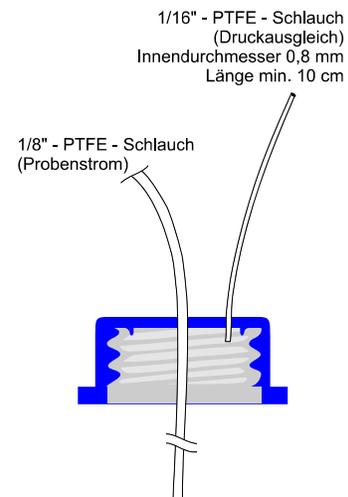


Abbildung 3-9: Für die Probenaufgabe modifizierter Schraubverschluß.

- *Tabelle 3-5: Kontaminationsraten von VE-Wasser in verschiedenen Kunststoffgefäßen.*

<b>Behälter</b>	<b>Volumen</b>	<b>Füllvolumen</b>	<b>TOC-Anstieg</b>
Nalgene-PP-Dosen	250 ml	200 ml	72 ppbC in 8 Tagen
Nalgene-PP-Dosen	250 ml	50 ml	112 ppbC in 8 Tagen
Nalgene-PC-Dosen	60 ml	50 ml	104 ppbC in 8 Tagen
LSC-Vials	25 ml	20 ml	5 ppbC in 10 Tagen

In einer Dissertation, die sich mit der Untersuchung von DOC in Meerwasserproben beschäftigte, wurden zur Aufbewahrung Nalgene-PC-Dosen verwendet. Der Autor gab einen durchschnittlichen Blankwert von ca. 12  $\mu\text{mol/l}$ , entsprechend 144 ppbC, an (*le Clercq, 1997*). Dies liegt im Bereich der hier gemessenen Kontamination durch Nalgene-Dosen.

Die Kontaminationen innerhalb einer Gefäßart unterschieden sich teilweise erheblich. Dies mag u.a. vom Alter und der chemischen Vorgeschichte des Gefäßes abhängen. Angegebenen sind hier ausschließlich Mittelwerte.

Es scheint, daß ein Umschütten von einem Gefäß in ein anderes den TOC-Gehalt anhebt. Dieser Effekt wurde wiederholt beobachtet und lag meist im einstelligen ppbC-Bereich (vgl. auch 3.2.2.1, S. 34). Eine weitere Quantifizierung fand aber nicht statt.

Unvorsichtiges Hantieren der Proben, beispielsweise ein direktes Berühren der Gefäßinnenwände bzw. der Flüssigkeit führte zu einem TOC-Wert von einigen Tausend ppbC – weit mehr als alle oben angegebenen Kontaminationsraten. Es wurde daher immer mit den am IUP üblichen PE-Handschuhen gearbeitet.

### 3.2.4 VE-Wasser

Für eine TOC-Analyse war weiterhin ein nahezu TOC-freies Wasser wichtig. Es wurden verschiedene am IUP zur Verfügung stehende VE-Wässer auf ihre Eignung hin untersucht.

*Tabelle 3-6: TOC-Werte verschiedener zur Verfügung stehender VE-Wässer. Die Wässer des Pharmazeutischen Institutes wurden nur einmal gemessen, während für den Rest durch wiederholten Gebrauch bis zu zwanzig oder mehr Meßwerte vorlagen.*

<b>Herkunft</b>	<b>TOC-Wert</b>
VE-Wasser (Zentralversorgung)	5–25 ppbC
VE-Wasser (Millipore MilliQ-plus Anlage)	Bis zu 200 ppbC
VE-Wasser (Millipore-Großanlage)	<2 ppbC
Quarzdestilliertes Wasser (Pharmazie, Univ. Heidelberg)	~65 ppbC
Bidestilliertes Wasser (Pharmazie, Univ. Heidelberg)	~285 ppbC

Verwendungsfähig war also nur ein einziges VE-Wasser. Der hohe TOC-Wert der MilliQ-plus Anlage ist vermutlich auf Kontamination durch organisches

Filterpatronenmaterial zurückzuführen. Eine identische Anlage der TU-Wien weist ähnliche Werte auf (*Puxbaum, pers. Mitteilung*).

### 3.2.5 Reinigen der Glasgefäße

Auf die früher übliche und heutzutage weitgehend geächtete Reinigung der Glasgefäße mit Chromschwefelsäure wurde verzichtet. Statt dessen wurde ‚Extran alkalisch‘ mit Erfolg eingesetzt. Selbst Gefäße, die zuvor hochkonzentrierte Lösungen (z.B. 1.000 ppmC Standard oder durch Leitungswasserproben von über 20 ppmC) enthielten, zeigten nach der Reinigung keine kontaminativen Eigenschaften. ‚Extran‘ ist jedoch eine organische Verbindung – es muß also darauf geachtet werden, daß das Detergens wieder vollständig aus dem Gefäß entfernt wird. Aufgrund der sehr guten Löslichkeit von ‚Extran‘ hat sich dieser Umstand aber als unbedenklich erwiesen. Eine für diesen Zweck unternommene Versuchsreihe zeigte, daß nach fünfmaligem Spülen und Schütteln – teilweise unter Einsatz eines elektrischen Rüttlers – kein ‚Extran‘ mehr mittels Leitfähigkeitssonde nachweisbar war. Zur Sicherheit wurden die verwendeten Gefäße acht Mal gespült.

Nach der Reinigung ist es angeraten, die Gefäße mit VE-Wasser zu füllen, statt sie leer aufzubewahren. Denn in zurückbleibenden Tropfen können sich Gase aus der Umgebungsluft lösen und so hochkonzentrierte Kontaminationsherde (*Cachier, pers. Mitteilung*) bilden. Auf ein weiteres Ausheizen im Ofen mit speziellen Deckeln aus Al-Folie (die Kunststoffverschlüsse würden schmelzen), das zudem die Gefahr einer weiteren Kontamination mit sich brächte, kann somit verzichtet werden.

### 3.2.6 Isopropanol

Ein Umstand erwies sich bei der Modifikation der Probenbehandlung als besonders problematisch: in der (anorganischen) Analytik der Eisgruppe wird zum Reinigen von Laborgerät und Arbeitsflächen üblicherweise 2-Isopropanol eingesetzt. Dieses Lösungsmittel ist zwar gut auswaschbar, aber auch stark flüchtig und verbleibt z.T. in der Laborluft. Zudem verschmutzt es bei Eisproben nicht nur die Außenschicht: durch die Bildung von kleinsten Rissen (‘*Cracks*’) dringt es zudem ins Innere des Eises und macht so eine Dekontamination unmöglich. Zwei parallele grönländische Eisproben, die in einem zuvor mit Isopropanol gereinigten Kältelabor aliquotiert worden waren, wiesen selbst nach Dekontamination durch Abschmelzen Werte von 280 und 1.200 ppbC auf. Ohne Isopropanol prozessierte Proben aus demselben Kernstück zeigten später 35–55 ppbC TOC.

## 3.3 Erste FIA-Versuche

Die bisherigen Versuche hatten gezeigt, daß der ‚UltraTOC1500‘-Analysator zusammen mit einer angepaßten Behandlung der Proben grundsätzlich zum Messen des TOC-Gehaltes in alpinem Eis und Schnee geeignet ist. Doch ist

das Probenmaterial in den allermeisten Fällen sehr rar, so daß sich beim in 3.1 beschriebenen Normalbetrieb des Gerätes folgende Nachteile ergeben:

- Nach einem Konzentrationswechsel vergehen bis zum Erreichen des CO<sub>2</sub>-Gleichgewichts im TOC-GLS fünfzehn Minuten, entsprechend 90 ml Probe.
- Der Analysator liefert die ersten brauchbaren Vorhersagewerte nach fünf Minuten, entsprechend mindestens 30 ml Probe (vgl. Abbildung 3-3, S. 27). Doch durch unterschiedliche Vorbedingungen, z.B. ob die Konzentration der zuvor gemessenen Probe höher oder tiefer als die der aktuellen liegt, kann die Reproduzierbarkeit innerhalb dieses Zeitrahmens bis zu 50% schwanken.
- Bei großen Konzentrationsunterschieden oder geringen Konzentrationen kann sich der Zeitrahmen und damit der Verbrauch an Probenmaterial nochmals um bis zu einem Faktor fünf vergrößern.

Zudem wird der Vorteil des als Durchflußmeßgerät konzipierten UltraTOC-Analysators nicht ausgenutzt. Ein Starten des Gerätes erst mit der Probenaufgabe ist nicht durchführbar. Die Kontamination im Gerät kann nur durch einen ständigen Probenfluß klein und kontrollierbar bleiben, und die Einlaufzeit der elektronischen Vorausberechnung und vor allem der GLSs beträgt mindestens fünfzehn Minuten, eher jedoch eine halbe Stunde. So muß über ein Dreiwegeventil und ein großes Reservoir (TOC-neutralen) Wassers<sup>14</sup> ein ständiger Probenstrom zur Verfügung gestellt werden. Dies kommt einem FIA-Betrieb schon recht nahe.

Mit Sicht auf die Ziele der Arbeit war es daher Absicht des weiteren Vorgehens, einen Aufbau in der Peripherie des ‚UltraTOC‘ zu realisieren, bei dem:

- ein Dauerbetrieb gewährleistet wird, um den Analysator optimal zu nutzen.
- die benötigte Probenmenge auf ein – unter Kontaminationsgesichtspunkten vertretbares – Minimum von einigen Millilitern zu senken. Dies bedeutet vor allem, daß die Einzelmessung bereits lange vor Erreichen des CO<sub>2</sub>-Gleichgewichts im TOC-GLS abgebrochen werden muß und eine Vorhersage des Gleichgewichtswertes aus dem Meßverhalten bis zum Abbruch erfolgt.

Diese Aspekte ließen sich durch die Einbindung des ‚UltraTOC‘ in eine FIA-Anlage verwirklichen.

---

<sup>14</sup> Das direkte Hin- und Herwechseln zwischen zu messenden Proben verbietet sich aus mehreren Gründen wie z.B. hektischer Handhabung, Wiederanfahen des Gerätes bei Fehlern und dem unnötigen Verbrauch von Probe während der Einlaufzeiten von selbst.

### 3.3.1 Aufbau und prinzipielle Funktionsweise der FIA-Anlage

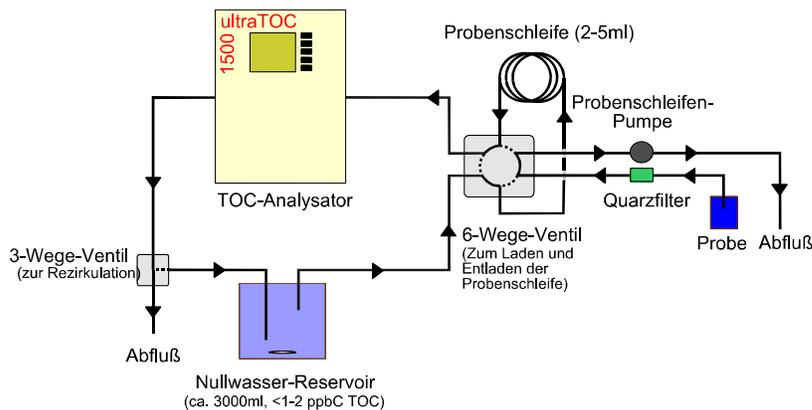


Abbildung 3-10: Prinzipschaltbild des FIA („Fließ-Injektions-Analyse“)-Aufbaus

über eine Peristaltikpumpe Probenflüssigkeit in eine Schleife zu fördern (unterbrochene Linien im Ventilsymbol). Ist die Probenschleife gefüllt, so kann ihr Inhalt durch Umschalten des Ventils (durchgezogene Linien) in den VE-Wasserstrom eingeschoben werden. Die Probe wandert als ein Teil des Stromes mit in den Analysator und erzeugt im TOC-GLS (vgl. Abbildung 3-1, S. 23) einen kurzen Anstieg des Kohlendioxids, der nach Ende der Probestrecke (42 cm bzw.  $\sim 10$  Sekunden pro Milliliter Probe) wieder abfällt. Dem so entstandenen  $\text{CO}_2$ -Signal bzw. ‚Peak‘ wird mit Hilfe von Standards ein TOC-Wert zugeordnet.

#### 3.3.1.1 Reservoir

Das ca. 3.000 ml große Reservoir bildet ein mit einem in Abschnitt 3.2.3 (Abbildung 3-9, S. 37) beschriebenen Deckel abgeschlossenes Braunglasgefäß. Die Größe des Reservoirs soll:

- eine möglichst lange Dauer der Meßreihe (hier ca. acht Stunden) garantieren.
- Effekte durch Konzentrationsschwankungen im Reservoir dämpfen.

Durch einen Magnetrührer wird die Durchmischung des Reservoirs sichergestellt. Es wurde darauf geachtet, daß der TOC-Gehalt des Reservoirs im Bereich einiger ppbC (entsprechend ungefähr 0–10 ppm  $\text{CO}_2$ ) lag, denn

- Meßeffekte sollten nicht durch einen hohen TOC-Eigenwert (und zusätzliche Variationen dieses Wertes) des VE-Wasserstromes überdeckt werden.
- der TOC-GLS weist bei zu reinem Wasser, d.h. Werten unter 0 ppm  $\text{CO}_2$ , Trägheiten und starke Schwankungen in Anstiegs- und Abfallzeiten auf. Man benötigt hier eine Art „Vorspannung“ im Detektor (vgl. auch 3.1.3.3, S. 31).

Abbildung 3-10 zeigt die Realisierung des FIA-Aufbaus für den ‚UltraTOC‘: Aus einem Reservoir speist sich ein VE-Wasserstrom, der im Gerät einen stabilen, möglichst tiefen TOC-Meßwert erzeugt. Ein Sechs-Wege-Ventil erlaubt es, zur gleichen Zeit

Ungefähr eine Stunde nach Inbetriebnahme des Analysators hat sich der Meßwert des VE-Wasserstromes – im folgenden auch als Basislinienstrom bezeichnet – hinreichend stabilisiert, so daß mit der Aufgabe der Proben begonnen werden kann<sup>15</sup>.

### 3.3.1.2 Probenschleife und Nachweis – ein Detektormodell, erster Teil

Die Probenschleife stellt sicher, daß immer gleiche Probevolumina in den Basislinienstrom eingeschleust werden. Über ihre Dimensionierung (und den Erfolg des FIA-Ansatzes) entscheidet das von der Probe verursachte CO<sub>2</sub>-Signal im TOC-GLS. Zum einen soll so wenig Probe wie möglich verbraucht werden. Zum anderen aber müssen auch die in alpinen Proben erwarteten, geringen Konzentrationen aufgelöst werden können.

Daher wurde versucht, ein grobes Funktionsmodell des TOC-GLS, im folgenden kurz Detektormodell, zu entwickeln. Es muß hinzugefügt werden, daß außer einer rudimentären Betriebsanleitung für Endbenutzer keinerlei Dokumentation über den ‚UltraTOC1500‘ vorlag und auch Hersteller bzw. Vertrieb nicht in der Lage waren, hilfreiche Angaben zu machen. Der ‚UltraTOC‘ mußte so nicht nur für eine neue Anwendung modifiziert, sondern auch seine grundlegenden Funktionen bis ins Detail nachvollzogen werden. Der Anhang zeigt das Inhaltsverzeichnis des Betriebshandbuches – der gesamten vorhandenen Dokumentation.

Ausgangspunkt des Modells war folgende Überlegung: Der Probenstrom transportiert pro Zeiteinheit eine bestimmte Menge im UV-Reaktor aus TOC erzeugten CO<sub>2</sub> in den TOC-GLS<sup>16</sup>. Dieses diffundiert – wir nehmen mit Bezug auf Tabelle 3-1 (S. 24) an, vollständig – durch die Membran und erhöht die Kohlendioxid-Konzentration in der IR-Meßzelle. Gleichzeitig entfernt das Trägergas kontante Anteile des CO<sub>2</sub> wieder. Die Kohlendioxid-Konzentration im TOC-GLS nach einem Konzentrationswechsel von 0 ppbC auf x ppbC wird beschrieben durch eine Differentialgleichung mit der Lösung:

$$c(t) = a \cdot \frac{d \cdot x}{Q} \cdot \left(1 - e^{-\frac{Q \cdot t}{\tau \cdot \text{cm}^3}}\right)$$

mit:  $a$  – Proportionalitätsfaktor CO<sub>2</sub>/TOC (vgl. 3.1.3.1, S. 30),  $d$  – Probenfluß in ml/min,  $Q$  – Trägergasfluß im TOC-GLS in cm<sup>3</sup>/min,  $x$  – TOC-Konzentration der Probe in ppbC,  $t$  – Prozeßzeit in Sekunden,  $\tau$  – auf Trägergasfluß normierte  $e$ -Wertszeit der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der IR-Zelle.

<sup>15</sup> Stand kein ausreichend sauberes VE-Wasser zur Verfügung, konnte über einen Drei-Wege-Hahn vor Beginn der Messungen so lange ein Kreisbetrieb eingerichtet werden, bis der TOC-Wert des Reservoirs im akzeptablen Bereich lag.

<sup>16</sup> Eine starke Querdiffusion der Probe auf dem Weg zum TOC-GLS war durch Vorversuche ausgeschlossen worden.

Nimmt man  $d = 6 \text{ ml/min}$  (vgl. 3.1.2.1, S. 25) und  $D = 1,65 \text{ cm}^3/\text{min}$  (vgl. 3.1.2.3, S.25) an, so erhält man:

$$c(t) = 5,55 \cdot x \cdot (1 - e^{-\frac{t}{234 \text{ sec}}})$$

Aus diesem Modell lassen sich nun verschiedene Aussagen ableiten.

- Die quantitative Bestimmung des Proportionalitätsfaktors  $\text{CO}_2$  [ppm] zu TOC [ppbC] gelingt nur mit einem großen Fehler. Statt der berechneten 5,55 wurde experimentell ein Faktor von  $\sim 3,25$  gefunden (vgl. 3.1.3, S. 29).
- Die Dynamik des Vorgangs hingegen wird durch das Modell recht gut beschrieben (vgl. Abbildung 3-3, S. 27), was für das Ziel des FIA-Aufbaus wichtiger war.

Die beiden ersten Graphen der Abbildung 3-11 zeigen die Visualisierung der Voraussagen des Modells:

- Der Abfall des  $\text{CO}_2$  nach einem 'Peak' geht sehr langsam vor sich, erst ca. 15 Minuten nach Aufgabe einer Probe ist das vorherige Niveau wieder annähernd erreicht.

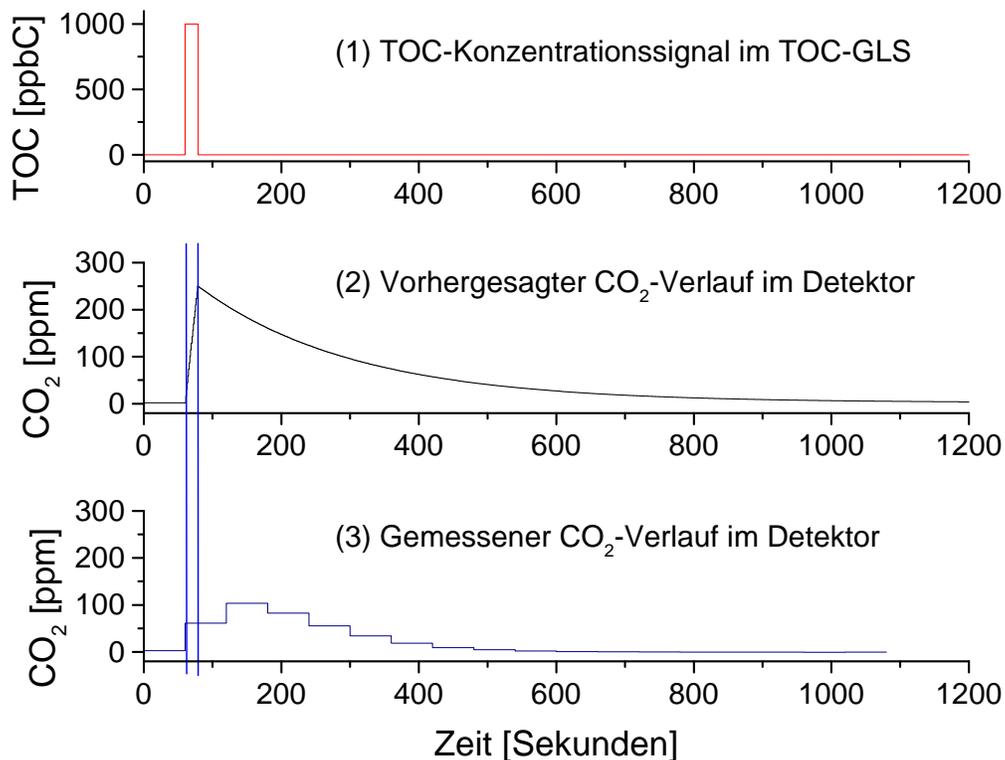


Abbildung 3-11: Vorhersage des Detektormodells und Messung. Die vertikalen Balken geben den Zeitraum des Aufenthaltes der Probe in den TOC-GLS an.

- Es lässt sich eine zu erwartende Signalhöhe in Abhängigkeit von der Probenmenge berechnen.

*Tabelle 3-7: Erwartete Effekte bei verschiedenen Probenschleifenvolumina – „%Gleichgewicht“ bezeichnet den vom FIA-CO<sub>2</sub>-Signal maximal erreichten Prozentsatz des für den TOC-Wert im Nicht-FIA-Betrieb eigentlichen erwarteten CO<sub>2</sub>-Gleichgewichtswertes. Die 10 ppbC-Signalhöhe stellt ein Maß für die Auflösung im unteren alpinen Konzentrationsbereich dar.*

Probenmenge	Dauer des Anstiegs	%Gleichgewicht	Signalhöhe bei 10 ppbC
1 ml	~10 Sekunden	~4,4%	1,5 ppm
2 ml	~20 Sekunden	~8,6%	2,8 ppm
3 ml	~30 Sekunden	~12,6%	4,1 ppm
4 ml	~40 Sekunden	~16,9%	5,5 ppm
5 ml	~50 Sekunden	~20,0%	6,5 ppm
10 ml	~100 Sekunden	~36,3%	11,8 ppm

Um daher mit möglichst wenig Probe ein ausreichendes Ansprechen des Analysators zu erreichen, wurde eine 2 ml-Schleife und zusätzlich eine 5 ml-Schleife für sehr geringe Konzentrationen gewählt.

### 3.3.2 Test der einfachen FIA-Anlage – Detektormodell, zweiter Teil

Der ‚UltraTOC‘ liefert herstellerseitig keinen direkten CO<sub>2</sub>-Meßwert. Aus diesem Grund wurden die folgenden, bereitgestellten Parameter auf ihre Eignung als Proxy (Stellvertreter) getestet:

*Tabelle 3-8: In Ermangelung eines direkten CO<sub>2</sub>-Wertes als Proxyparameter für die FIA getestete Meßwerte des UltraTOC. Die Kennzeichnung durch Nummern wird zur besseren Übersicht auch im Text verwendet.*

Nr.	Parameter	Aktualisierung	PC-Aufzeichnung
[1]	Sog. ‚CO <sub>2</sub> -concentration avarage‘ Die genaue Fenstergröße dieses gleitenden Mittelwertes war unbekannt und wurde grob auf 250 Sekunden abgeschätzt.	4,2 Sekunden	Nein
[2]	Minutenmittel der CO <sub>2</sub> -Konzentration Unbekannt, ob Mittelung von [1] oder der momentanen CO <sub>2</sub> -Konzentrationen im TOC-GLS	1 Minute	Ja
[3]	„Peaksumme“ Fläche unter den von [2] erzeugten Signalen	spätere Berechnung	
[4]	Vorausberechneter TOC-Wert	4,2 Sekunden	Nein
[5]	Minutenmittel von [4]	1 Minute	Ja

Der dritte Graph in Abbildung 3-11 zeigt, stellvertretend am Beispiel des CO<sub>2</sub>-Minutenmittels (Parameter [2]), den Ablauf einer FIA-Messung:

- Ungefähr 60 Sekunden nach Umschalten des Ventils reagierten die Meßgrößen des UltraTOC. Diese Zeit benötigt die Probe für den Weg durch den Analysator bis zum TOC-GLS.
- Das Signalmaximum aber trat viel später als erwartet ein, erst nach ca. 110 statt 20 Sekunden.

- Die Signalhöhen waren ungefähr um den Faktor 2,5 kleiner als erwartet.

Die Ursache hierfür mußte vorerst im dunkeln bleiben, denn es stand ja kein direkter Meßwert zur Verfügung, und die interne Prozessierung der Proxyparameter war unbekannt. Hätte die FIA-Messung in der hier beschriebenen, einfachen Konstellation trotzdem ihren Zweck erfüllt, wäre dieser Umstand für den wissenschaftlichen Einsatz des Gerätes unbefriedigend, vom pragmatischen Standpunkt aus jedoch sekundär gewesen.

Doch der Aufbau konnte den Anforderungen dieser Arbeit nicht gerecht werden. Abbildung 3-12 zeigt die Messung verschiedener Schmelzen einer Grenzgletscherprobe aus der Abschmelzanlage und einen 402 ppbC-Standard im Vergleich. Anhand solcher Messungen stellte sich heraus, daß die FIA zwar im Bereich über ~400 ppbC (2 ml-Schleife) bzw. 150 ppbC (5 ml-Schleife) gut arbeitete, gleichgültig, welchen der Parameter [1] bis [5] man zur Quantifizierung benutzte. In tiefer liegenden Konzentrationsbereichen wurden allerdings verschiedene Schwachstellen deutlich:

- Die Minutenmittel [2] und [5] waren stark von äußeren Faktoren abhängig, wie z.B. dem Umschalten der Probenschleife in Übereinstimmung mit

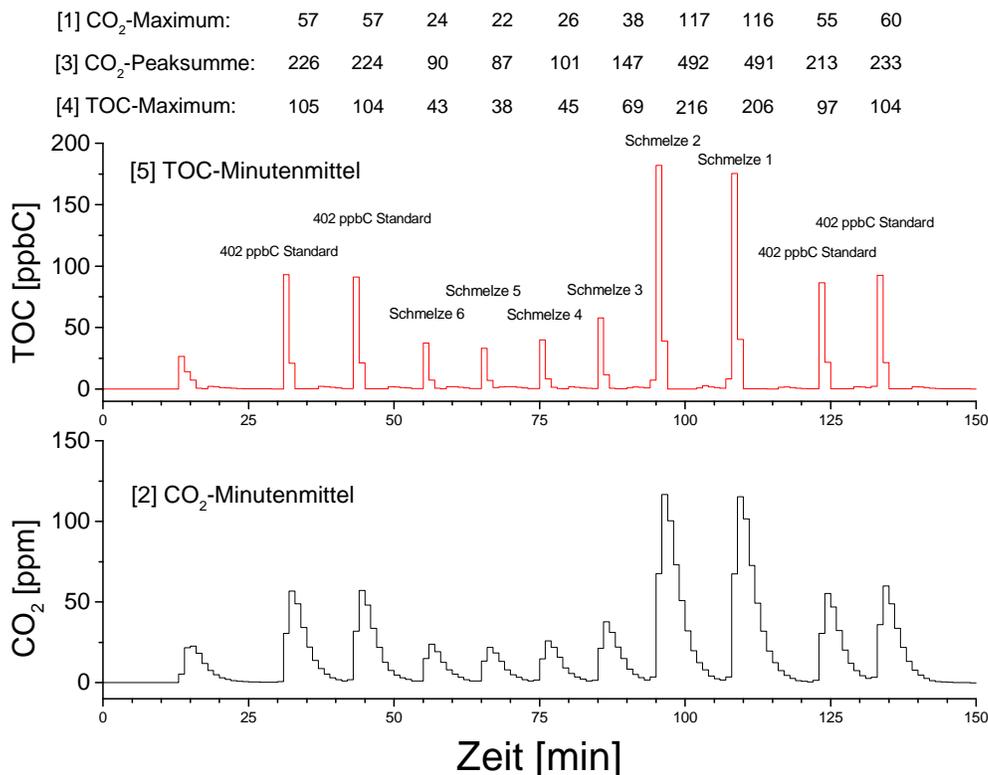


Abbildung 3-12: Meßreihe verschiedener Grenzgletscherschmelzen aus der Abschmelzanlage. Aufgetragen sind die Werte aller fünf getesteten Proxyparameter. Die Reihenfolge der Messungen entspricht nicht der des Abschmelzens. Deutlich wird wiederum die geringe zeitliche Auflösung der Daten.

dem Minutentakt der Analytorelektronik. Auf andere Weise war keine Reproduktion der prozessierten Werte möglich.

- Die schnell aktualisierten Werte [1] und [4] arbeiteten in dieser Hinsicht zwar besser, waren aber in der Praxis nicht aufzuzeichnen. Es gab keine Möglichkeit zur Speicherung durch den PC, und das schnelle Ablesen der Werte von der winzigen digitalen Anzeigefläche des Analysators überfordert binnen kurzer Zeit.

Allen Parametern, auch dem der Signalfäche, war gemeinsam, daß sie unter ca. 200 ppbC sehr große Instabilitäten zeigten – Schwankungen um einen Faktor zwei bei Messungen derselben Probe waren keine Seltenheit. Die Ursachen für das Verhalten der Meßgrößen konnten innerhalb des einfachen Aufbaus nicht geklärt werden, da entweder die zeitliche Auflösung zu gering (Parameter [2] und [5]) oder keine kontinuierliche Aufzeichnung möglich (Parameter [1] und [4]) war. Da für das Ziel der Arbeit, der Messung alpiner Proben, gerade Konzentrationsbereiche unterhalb der erwähnten kritischen Grenzen interessant sind, konnte der FIA-Aufbau in dieser Form nicht belassen werden.

### **3.4 Die fortgeschrittene FIA-Anlage**

Eine weitergehende Modifikation war notwendig, um folgendes leisten zu können:

- Direkte CO<sub>2</sub>-Konzentrations-Werte aus dem TOC-GLS
- Hohe Zeitauflösung
- Aufzeichnung des kompletten Signalverlaufes

Mit diesem Ziel wurde dem Hersteller ein Softwarepaket abgehandelt, das die komplette Steuerung und Überwachung des Analysators über einen externen PC versprach.

#### **3.4.1 Software und Steuerung**

Das erworbene Paket umfaßte aber lediglich nichtlauffähige Routinen zur Kommunikation zwischen dem ‚UltraTOC‘-Analytator und einem PC. So mußte mit Hilfe dieser Routinen ein eigenes Programm unter ‚C‘ entwickelt werden. Dies hatte jedoch gleichzeitig den Vorteil, daß nicht nur die Datenaufzeichnung, sondern auch deren sinnvolle Vorprozessierung, die komplette Überwachung aller wichtigen Geräteparameter und die bequeme und zeitsparende Fernsteuerung des Analysators ermöglicht werden konnten.

#### **3.4.2 Auswertung der FIA-Messungen**

##### **3.4.2.1 Datenmaterial**

Nach Implementierung des neuen Programmes standen nun die alle 4,2 Sekunden aktualisierten, direkten CO<sub>2</sub>-Meßdaten aus dem TOC-GLS zur Verfügung. Abbildung 3-13 zeigt die Aufzeichnung der Messung einer 200 ppbC-Probe mit der 2 ml-Probenschleife. Deutlich zu erkennen ist das starke Rauschen des Originalsignals. Daher wurde die Anwendung verschiedener gleitende Mittelwerte getestet (Abbildung 3-14, S. 48). Ein Fenster von jeweils 20 Daten (entsprechen 84 Sekunden) erschien am besten geeignet, um das Rauschen zu glätten und doch wichtige Strukturen erhalten zu können. Es wurde für alle weiteren Auswertungen beibehalten.

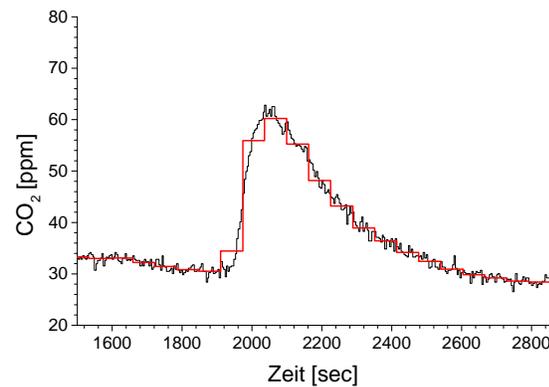


Abbildung 3-13: Messung einer 200 ppbC-Probe. Zu sehen sind direkte CO<sub>2</sub>-Messungen und die CO<sub>2</sub>-Minutenmittel (Parameter [2], vgl. Tabelle 3-7, S. 44).

### 3.4.2.2 Parameter

Als mögliche Auswerteparameter wurden im Anschluß Höhe bzw. Fläche der CO<sub>2</sub>-‘Peaks’ auf ihre Verwendbarkeit geprüft. Hierzu mußte zunächst das Niveau der Basislinie des VE-Wassers festgestellt werden, um speziell bei kleinen Signalen die Meßwerte dementsprechend korrigieren zu können. So weist die Basislinie in Abbildung 3-16 (S. 50, rechts) z.B. 1,5 ppm CO<sub>2</sub>, in Abbildung 3-14 (S. 48) dagegen 2,75 ppm CO<sub>2</sub> (nicht sichtbar im Ausschnitt) auf: die ‘Peaks’ sitzen im letzten Fall noch auf dem Ausläufer eines vorhergehenden, großen CO<sub>2</sub>-Signales. Effekte dieser Art müssen von den ‘Peaks’ abgezogen werden. Der Wert der Basislinie dagegen muß zu Signalthöhe bzw. -fläche hinzugerechnet werden – er repräsentiert ja bereits eine TOC-Konzentration. Deutlich wird dieser Umstand, wenn man sich vorstellt, eine Probe enthielte weniger TOC als der VE-Wasserstrom, der die Basislinie erzeugt. In diesem Fall erhielte man negative CO<sub>2</sub>-Signale<sup>17</sup>.

Für hohe Konzentrationen – mehr als 100 ppbC für die 2 ml-Probenschleife bzw. 40 ppbC für die 5 ml-Schleife – zeigte die Auswertung über Höhe oder Fläche des ‘Peaks’ keine Unterschiede. Beide liegen in einem Fehlerbereich von unter 1%. Die Bestimmung der Signalfäche bedeutet allerdings einen größeren Zeitaufwand. Für geringe Konzentrationen (unter 100 ppbC bzw. 40 ppbC) beginnen sich die Auswirkungen von Störeffekten im CO<sub>2</sub>-Signal bemerkbar zu machen.

<sup>17</sup> Die allerdings nicht besonders gut zu sehen wären – die Trägheit des TOC-GLS beim Abtransport des CO<sub>2</sub> ist zu groß.

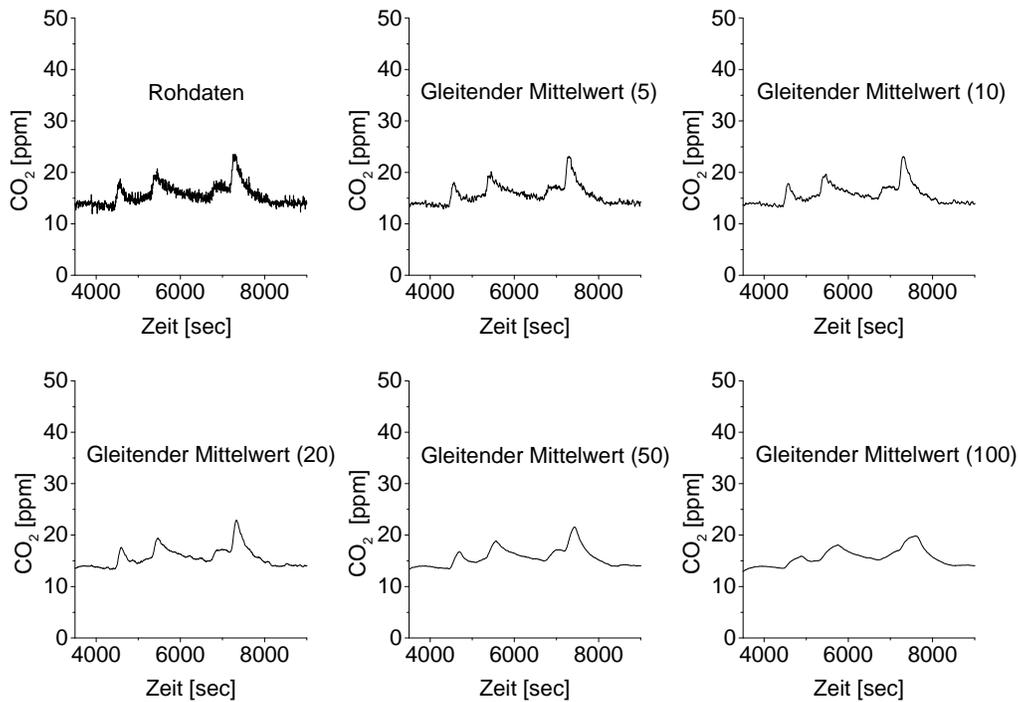


Abbildung 3-14: Test verschiedener Festergrößen (in Klammern) für gleitenden Mittelwerte über den Rohdaten aus dem TOC-GLS. Zu sehen ist die Messung einer 20 ppbC-Testlösung bei sehr (zu) hoher Basislinie, welche die Messung durch starke Variationen beeinträchtigt.

- Die Schwankung der Signalhöhen für Konzentrationen bis hinunter zu ca. 15 ppbC lagen zwischen 2 und 3%, beim tiefsten gemessenen Wert (6,7 ppbC, 5 ml-Schleife) bei 4,7%.
- Dagegen wachsen die Fehler für die Signalfächen auf bis zu 10%, für die tiefsten Werte bis auf einen Faktor zwei.

Abbildung 3-16 zeigt den Grund dieser Unterschiede: Das Basisliniensignal bleibt nicht gleichmäßig stabil, sondern weist unregelmäßige Variationen auf. Diese kommen u.a. durch Wassertropfen zustande, die ab und zu die Teflonmembran durchdringen können und vom querempfindlichen<sup>18</sup> IR-Meßsystem fälschlicherweise erfaßt werden. Es wurde beobachtet, daß konstant eine geringe Menge Wasser mit dem Trägergas aus dem TOC-GLS heraustransportiert wird ( $\mu\text{l}/\text{Stunde}$ -Bereich). Während diese Schwankungen einen großen Effekt auf die Fläche haben, bleibt der Einfluß auf die Signalhöhen gering. Zudem sind die 'Peaks' sehr viel leichter zu identifizieren, während schon kleine subjektive Änderungen der Intergrationsgrenzen der

<sup>18</sup> „Querempfindlich“ bedeutet in diesem Fall, daß der Detektor aufgrund zu breit angelegter IR-Nachweisspektren fälschlicherweise Wasserdampf mit in die Messung des Kohlendioxids einbezieht.

Signalflächen deren Wert stark ändern. Aus diesen Gründen wurde bei allen weiteren Messungen mit den Signalhöhen gearbeitet.

### 3.4.2.3 Kalibration

Sechs Kalibrationslösungen wurden für die 2 ml-Schleife, vier Standards für die 5 ml-Schleife aufgegeben und jeweils dreimal gemessen.

Tabelle 3-9: Kalibration 2 ml-Schleife – Die TOC-Werte der Standards wurden im Nicht-FIA-Modus des ‚UltraTOC‘ bestimmt. Die Fehler ergeben sich aus der Reproduzierbarkeit.

TOC-Wert [ppbC]	17,4	41,8	88,8	181,3	566	1555
Signalhöhe [ppm CO <sub>2</sub> ]	4,19	6,89	12,47	26,9	105,9	344
Fehler	2,1%	0,4%	2,7%	1,3%	1,0%	0,7%
CO <sub>2</sub> /TOC	0,241	0,165	0,140	0,148	0,187	0,221
%Gleichgewicht	7,4%	5,1%	4,3%	4,6%	5,8%	6,8%

Tabelle 3-10: Kalibration 5 ml-Schleife – ‚%Gleichgewicht‘ entspricht dem bereits in 3.3.1.2 (S. 42) erwähnten, vom FIA-Signal erreichten Bruchteil des für den TOC-Wert im Nicht-FIA-Betrieb erwarteten CO<sub>2</sub>-Gleichgewichts.

TOC-Wert [ppbC]	6,7	14,1	52,1	175,2
Signalhöhe [ppm CO <sub>2</sub> ]	4,34	6,49	15,77	63,26
Fehler	4,7%	2,1%	2,2%	0,3%
CO <sub>2</sub> /TOC	0,661	0,460	0,303	0,361
%Gleichgewicht	19,9%	14,1%	14,9%	18,4%

Alle Werte, auch der erreichte Gleichgewichts-Prozentsatz, zeigen zwischen den Probenschleifen das aufgrund der Volumina erwartete Verhältnis von 1:2–2,5. Überraschend aber ist der Verlauf der Werte innerhalb der einzelnen Kalibrationen. Bei 100 bzw. 40 ppbC findet sich ein Minimum des erreichten Gleichgewichtsbruchteils bzw. der Ausbeute CO<sub>2</sub>/TOC. Für geringe und hohe Konzentrationen strebt der Wert wieder gegen die vom Modell vorhergesagten 8,6% bzw. 20,0%. Allein aus einer fehlerhaften Abschätzung der Basislinie und einer falschen Korrektur der ‚Peaks‘ läßt sich dieser Effekt nicht erklären.

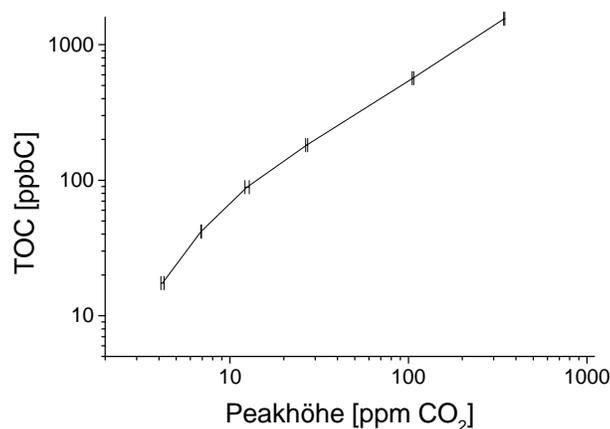


Abbildung 3-15: Kalibrationskurve für die 2 ml-Probenschleife. Die Balken geben die Fehler der Peakhöhenbestimmung an. Aufgrund des Minimums im erreichten Gleichgewichts-Bruchteils beschreibt die Kalibrationskurve eine leichte S-Form.

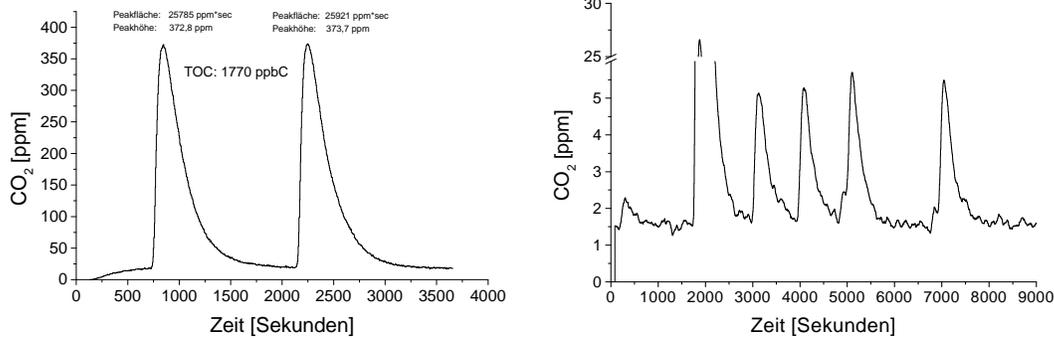


Abbildung 3-16: Zwei Meßbereiche im Vergleich. Links eine Probe mit TOC-Werten von 1770 ppbC. Rechts vorindustrielles grönländisches Eis, ca. 22 ppbC.

Um nicht jedes Mal einen kompletten Satz von Standards aufgeben zu müssen, wurden vor einer Meßkampagne nur ein oder zwei Standards neu eingemessen. Die gesamte Kalibrationskurve wurde dann entsprechend der neuen Meßwerte skaliert. Im Gegensatz zur Standardisierung des Gerätes (vgl. 3.1.3, S. 29) wurden Schwankungen in der Kalibration bis zu 10% gefunden, was nicht weiter überraschte. Aufgrund des Zeitrahmens der Arbeit fand aber keine weitere Überprüfung des Zeitverhaltens der Kalibrationskurve statt.

### 3.4.3 Warum sind die 'Peaks' so klein? Detektormodell, dritter und letzter Teil

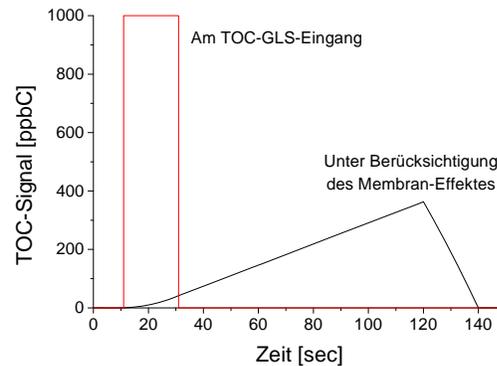
Die exakte Bestimmung einiger Geräteparameter nach Installation der neuen Steuerung jetzt möglich:

- Aus der Zeit bis zum Signal-Maximum abzüglich der der Probenmenge entsprechenden Laufzeit konnte die Probenlaufzeit durch den TOC-GLS abgeschätzt werden. Sie beträgt rund 100 Sekunden.
- Der Trägergasfluß im TOC-GLS wurde über die gemessene CO<sub>2</sub>-Halbwertszeit von 204 Sekunden in der IR-Zelle zu 1,7 cm<sup>3</sup>/Minute bestimmt, liegt somit im vorhergesagten Bereich (vgl. 3.1.2.3, S. 25) und ist zudem – wichtig für die Kalibration – unabhängig von dem an der Gasflasche eingestellten Vordruck.

Die erreichte hohe Zeitauflösung erlaubte weiterhin, einige der zuvor aufgetretenen Ungereimtheiten der einfachen FIA zu erhellen:

- Die beobachteten Instabilitäten, besonders bei geringen Konzentrationen, wurden durch Variationen der Basislinie verursacht, die durch keinen der unter 3.3.2 (S. 44) getesteten Parameter erfaßt und beurteilt werden können.

- Abbildung 3-13 (S. 47) zeigt, daß Parameter [1] eine Minutenmittelung der direkten CO<sub>2</sub>-Messungen darstellt. Die Breite und geringe Höhe der Signale sind also kein Effekt einer Tiefpaßfilterung.
- Vielmehr muß berücksichtigt werden, daß der Probenstrom auf dem Weg durch den TOC-GLS das Kohlendioxid nicht schlagartig, sondern über die gesamte Durchflußzeit verteilt abgibt. Dafür spricht die steigende Kohlendioxidabgabe bei geringeren Flußraten (vgl. Tabelle 3-1, S. 24). Ein Probesignal erscheint dem Detektor nicht als kompaktes, hohes Signal, sondern stark verzögert (vgl. Abbildung 3-17).



- Dies erklärt auch den zunächst schleppenden Anstieg von Nicht-FIA-Messungen (vgl. Abbildung 3-3, S. 27, erste Minute des CO<sub>2</sub>-Anstiegs). *Abbildung 3-17: Änderung des TOC-Signals durch die Effekte der Membran im TOC-GLS. Die Fläche unter beiden Kurven entspricht dem gesamten antransportierten Kohlenstoff und bleibt somit gleich.*
- Der mit 5,55 falsch vorhergesagte Faktor zwischen TOC und CO<sub>2</sub> kann indes hierdurch nicht erklärt werden. Denn dieser Wert bezieht sich auf den Gleichgewichtszustand, in dem ebensoviel Kohlenstoff antransportiert wie auch durch Trägergas wieder entfernt wird. Dabei sind eventuelle Verzögerungen des Signals durch die Membran unerheblich.
- Ebenfalls keine Erklärung gelingt für das Minimum in den erreichten Gleichgewichts-Bruchteilen. Verschiedene Konzentrationen bewirken nach dem Modell lediglich eine Skalierung des durch die Membran modifizierten TOC-Signales, nicht aber eine Änderung der Form.

#### 3.4.4 Grenzen und Möglichkeiten des fortgeschrittenen FIA-Aufbaus

- Die erweiterte Konfiguration ermöglicht es, mit 2 ml Probe bis 20 ppbC mit 5 ml bis 8 ppbC mit Fehlern unter 5% messen zu können.
- Die Messung stellt allerdings keine allzu einfache Aufgabe dar. Eine Vorbereitungs- und Einlaufzeit von insgesamt etwa einer Stunde, eine ständige Kontrolle des Gerätes und ggf. die Koordination von Abtauen und Aufgeben der Proben sind erforderlich.
- Die pro Probe benötigte Zeit liegt ungefähr bei fünfzehn Minuten, mit Dekontamination, sofern nicht beide Vorgänge mit etwas Übung parallel durchgeführt werden können, bei etwa 30 Minuten.

- Das zeitliche Verhalten der Eichkurven für die jeweiligen Probenschleifenvolumina ist noch nicht geklärt.



## 4 Messungen

Im Verlauf der Arbeit griffen bei der Messung von Schnee- und Eisproben zwei Ziele ineinander:

- Die Funktion des Analysators nicht nur an im Labor hergestellten Testlösungen, sondern an realem Probenmaterial, das eine charakteristische Mischung organischer Substanzen enthält, zu überprüfen. Aus diesem Grunde sind auch in Kapitel 3 immer wieder Testmessungen zu sehen, die an alpinem oder polarem Schnee oder Eis vorgenommen wurden.
- Die aus der Literatur gewonnene Übersicht über Gesamtkohlenstoffgehalte in Reinluftniederschlägen, besonders für die Alpen und natürlich speziell für den Colle Gnifetti zu ergänzen.

Der Gesamtfehler der Messungen im Nicht-FIA-Betrieb wurde (inklusive Fehler der Eichung) auf 5% abgeschätzt. Für die fortgeschrittenen FIA-Messungen ist zu den Fehlern der CO<sub>2</sub>-Messungen (vgl. 3.4.4, S. 51) noch dieser Fehler der Nicht-FIA-Bestimmung der Standards zuzuschlagen, so daß sich je nach Konzentrationsbereich ein Gesamtfehler von 6% bis 8%, im tiefsten Meßbereich von ungefähr 10% ergibt. Allgemein gilt aber, vor allem vor dem Hintergrund der Einführung einer neuen Methodik, daß die gemessenen Werte den Charakter von Richtwerten, für die hier verfolgten Ziele gleichwohl aber Aussagekraft besitzen.

Werte von Proben, die durch vorhergehendes Abschmelzen dekontaminiert wurden, sind wie gemessen angegeben. Der Blank der Abschmelzanlage ist lediglich notiert, da sein Verhalten noch nicht vollständig geklärt ist (vgl. 3.2.2.1, S. 34).

Die Proben wurden so gewählt, daß sich mit fortschreitenden Fähigkeiten der Meßapparatur dem eigentlichen Ziel, der Analyse kleinvolumiger Proben aus dem Eis des Colle Gnifetti, genähert werden konnte.

## 4.1 Heidelberger Regen

Zwei Niederschlagsproben wurden auf dem Dach des IUP in einem weithalsigen Glasgefäß gesammelt<sup>19</sup> und im Nicht-FIA-Betrieb des ‚UltraTOC‘ gemessen.

Tabelle 4-1: TOC-Wert zweier Heidelberger Regenfälle

Datum	Art des Niederschlags	Sammeldauer	Vorfilter	TOC-Wert
13. Juli 98	Heftiger Gewitterregen	30 Minuten	Stark grün gefärbt	2.400 ppbC
14. September 98	Ganztägiger gleichmäßiger Regen	8 Stunden	Leicht grau gefärbt	690 ppbC

Der Gewitterregen brach nach langer Trockenheit und Hitze aus. Die gemessenen Werte liegen im Rahmen der Messungen von *Leiprecht*, der im Februar 1992 in einer Heidelberger Regenprobe 3.000 ppbC gemessen hatte, aber auch anderer Messungen von urbanen Niederschlägen, die im Bereich von 500 ppbC bis einigen ppmC liegen (vgl. Tabelle 2-1, S. 12).

## 4.2 Grönländische Bohrkernproben

Vier ca. 2x2x8 cm große Eisproben eines Bohrkernes (NGT28), der während der Nordgrönlandtraverse 1995 nordwestlich von Summit niedergebracht worden war (*Fischer, 1997*), wurden in der Abschmelzanlage dekontaminiert und der TOC-Wert mit der fortgeschrittenen FIA-Methode bestimmt. Die Proben stammten aus einer Tiefe von ca. 60 Meter, repräsentierten den Anfang des 18. Jahrhunderts (*Stanzick, persönliche Mitteilung*) und sind somit weit im vorindustriellen Bereich anzusiedeln.

Die ersten zwei Proben erwiesen sich als unbrauchbar, da sie im zuvor mit Isopropanol gereinigten Kältelabor aliquotiert worden waren. Trotz Dekontamination besaßen sie TOC-Werte von 280 bzw. 1.200 ppbC (vgl. 3.2.6, S. 39). Abbildung 4-1 zeigt die Aufzeichnung der Messung für eine Eisprobe. Die Messung der anderen Probe ist in Abschnitt 3.4.2 (Abbildung 3-16, S. 50) zu sehen. Jede Probe wurde, da nach dem Aufschmelzen genügend Material vorhanden war, zwei- bzw. dreimal gemessen.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der TOC-Messungen an vorindustriellen Proben des grönländischen NGT28-Kernes.

Probe	A	Blank A	B	Blank B
TOC-Wert	22 ppbC	4,2 ppbC	61 ppbC	5,5 ppbC

<sup>19</sup> Realiter wurden weit mehr Regenproben genommen. Aber vor allem vor Inbetriebnahme der FIA reichte die gesammelte Regenmenge oft nicht aus, um den TOC-Wert zu bestimmen. Da Regenproben aber nicht Hauptaugenmerk der Meßreihen waren, wurde keine spezielle Apparatur zum Sammeln größerer Volumina entworfen.

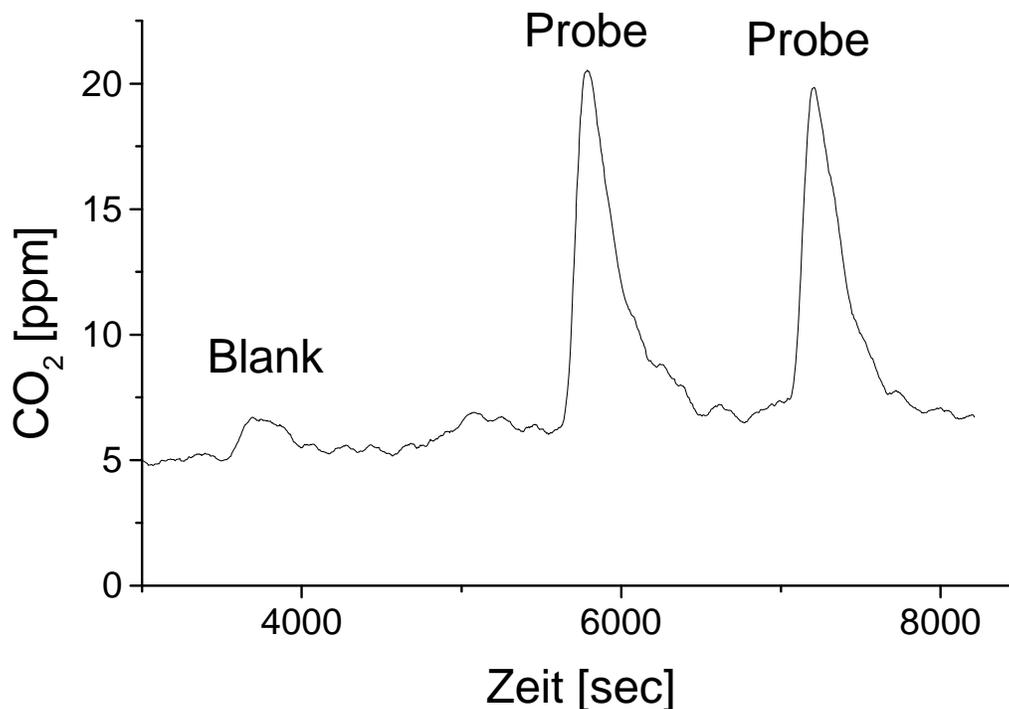


Abbildung 4-1: FIA-Messung einer der beiden Grönlandproben. Es wurde eine 5 ml-Probenschleife verwendet. Den Proben ging die Messung des Blanks der Abschmelzanlage voraus. Er betrug in diesem Fall 5,5 ppbC.

### 4.3 Eis aus dem Grenzgletscher

Der Grenzgletscher fließt vom Colle Gnifetti hinab in den südöstlich von Zermatt gelegenen Gornergletscher. An der Zunge des Gornergletschers tritt das blasenreiche, äußerst alte Eis des Grenzgletschers wieder an die Oberfläche. Aufgrund der niedrigen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte kann – im Vergleich zum Colle Gnifetti (vgl. 2.4.1, S. 13) – auf einen hohen Gehalt an Winterschnee geschlossen werden, der auch die Reinheit des Eises bezüglich aller anorganischer Spurenstoffe erklärt. Die Proben wurden vor allem im Laufe der Dekontaminationsversuche eingesetzt und mittels einfacher FIA bzw. im Nicht-FIA-Betrieb gemessen. Alle hier angegebenen Proben wurden durch Abschmelzen dekontaminiert.

Tabelle 4-3: Ergebnisse der TOC-Messungen an Grenzgletscherproben. Der durchschnittliche Blank betrug 5,5 ppbC.

Probe	A	B	C	D	E	Mittelwert
TOC-Wert	63 ppbC	34 ppbC	33 ppbC	70 ppbC	40 ppbC	48±16 ppbC

#### 4.4 Schneeschächte Col du Dôme 1997/98

Zwei Schneeschächte, die im Februar und August 1998 auf dem Col du Dôme im Mont Blanc-Gebiet beprobt worden waren, wurden am *Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement* (LGGE), Grenoble, Frankreich, im Rahmen des ALPCLIM-Projektes auf anorganische Ionen und Carboxylsäuren untersucht und anschließend in 25 ml-LCS-Vials abgefüllt (vgl. 3.2.3, S. 36). Im Gebiet des Col du Dôme werden bei Akkumulationsraten von ca. 30 bis 350 cm w.e./Jahr deutliche saisonale Jahresgänge archiviert (*Jouzel et al., 1984*), die im Winter dem kontinentalen Hintergrundniveau entsprechen, im Sommer dagegen durch konvektiven Antransport von Spurenstoffen aus tieferen Luftschichten sehr hohe Werte zeigen (vgl. auch 2.4, S. 13). Die insgesamt 22 Proben wurden mit der fortgeschrittenen FIA-Anlage gemessen und stellten einen Betrieb des Analysators dar, wie er später bei größeren Meßkampagnen erfolgen sollte. Abbildung 4-2 zeigt zunächst die CO<sub>2</sub>-Signale eines Standard, dann die der Proben. 22 Proben, jeweils zweimal gemessen, benötigten mit Vorbereitung etwa eineinhalb Tage. Dabei wurden pro Probe insgesamt etwa 8–10 ml (Inhalt der Probenschleife zuzüglich Verlust durch Spülen der Schleife und Verschlauchung) verbraucht.

Abbildung 4-3 zeigt die Ergebnisse für den Sommerschnee des im August gegrabenen Schachtes. Die TOC-Werte weisen ein mittleres Niveau von ca. 400 ppbC auf. Zwei große Ereignisse mit ca. 1500 ppbC fallen auf, wobei eines (25–30 cm w.e.) eine deutliche Korrelation mit den übrigen Spurenstoffen aufweist, das zweite (5–10 cm w.e.) sich nur andeutungsweise im Ammonium wiederfindet.

In Erwartung ungefähr zehnfach geringerer TOC-Konzentrationen analog zu anderen Spurenstoffen wurden danach die Proben des Winterschnees gemessen. Die gefundenen Werte lagen allerdings zwischen 500 und 1100 ppbC (vgl. Anhang), ohne einen Zusammenhang zu den übrigen Spurenstoffen aufzuweisen. Eine Nachfrage ergab, daß die Proben zumindest kurze Zeit in PP-Dosen gelagert waren (*Preunkert, persönliche Mitteilung*). Unklar bleibt, warum die Sommerwerte im Mittel zwar höher sind als eine vorangegangene Messung (der in 2.1, S. 11, erwähnte Kern ACD-97 vom Col du Dôme umspannt ungefähr die Zeit vom Sommer 1994 bis Sommer 1996 und zeigt – bei geringerer Auflösung – Winterwerte zwischen 15 und 40 ppbC, Sommerwerte zwischen 100 und 400 ppbC), die aber trotz der Kontamination im Einklang mit den restlichen Spurenstoffen stehen. Der Anteil der wichtigsten organischen Säureanionen Formiat, Acetat, Oxalat und Glycolat lag zwischen 3,5 und 14,5%, im Mittel bei 9,25%.

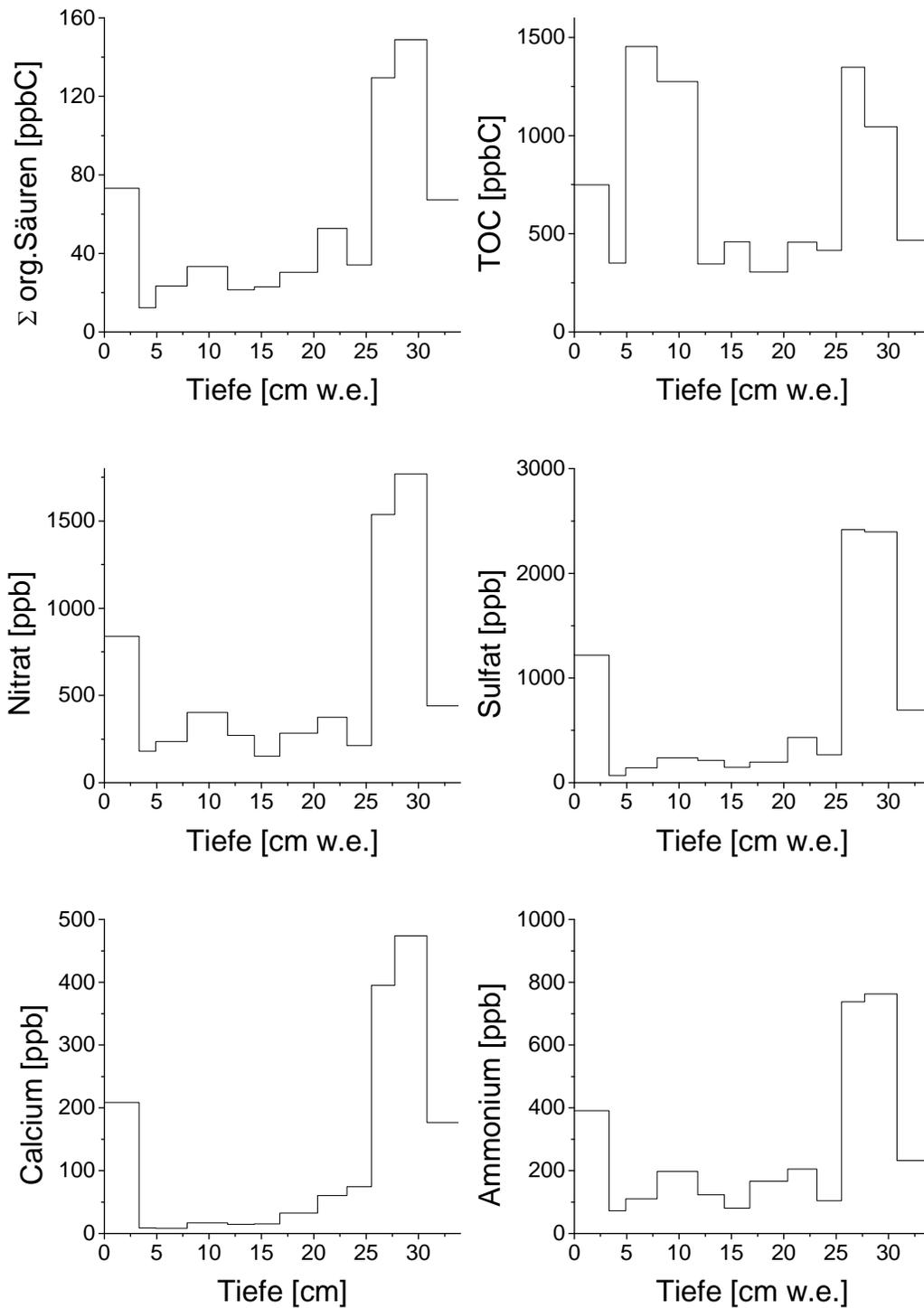


Abbildung 4-2: Ergebnisse für den Sommerschicht 1998 auf dem Col du Dôme. Deutlich zu erkennen ist ein starkes Pollutionereignis zwischen 25 und 30 cm w.e. Tiefe, das sich auch in den TOC-Werten niederschlägt. Die Summe der organischen Säuren wurde aus den nach dem Kohlenstoffanteil gewichteten Werten für Formiat, Acetat, Oxalat und Glycolat errechnet.

#### 4.5 Schneeschächte Gornergrat 1997/98

Auf dem im Winter gefrorenen Gornersee (2900 m ü.NN.), unterhalb des südlich vom Colle Gnifetti gelegenen Gornergrates, werden vom IUP regelmäßig Beprobungen der Winterschneedecke durchgeführt. Erst ca. 300 m vom Probenahmeort entfernt verläuft die nächstgelegene Skipiste, so daß als potentielle Kontaminationsquelle vor allem das 200 m höher gelegene Gornergrathotel in Betracht kommt (Preunkert, 1994).

Mitte März 1998 wurde ein ca. 110 cm tiefer Schneeschacht bis auf die Seeoberfläche gegraben und u.a. mittels PP-Dosen und Duranglasflaschen beprobt (vgl. 3.2.1 und Abbildung 3-7, S. 31). Die Proben wurden auf stabile Wasserisotope, pH, Leitfähigkeit, anorganische Ionen und Carboxylsäuren (die beiden letzteren wiederum am LGGE Grenoble, Frankreich) untersucht.

Durch Vergleich der stündlichen Schneehöhen- und Temperaturaufzeichnungen des Eidgenössischen Institutes für Schnee- und Lawinenforschung, Davos, Schweiz (vgl. Anhang), mit den als Temperaturproxyparameter dienenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten war es möglich, eine grobe Datierung des Schachtes vorzunehmen.

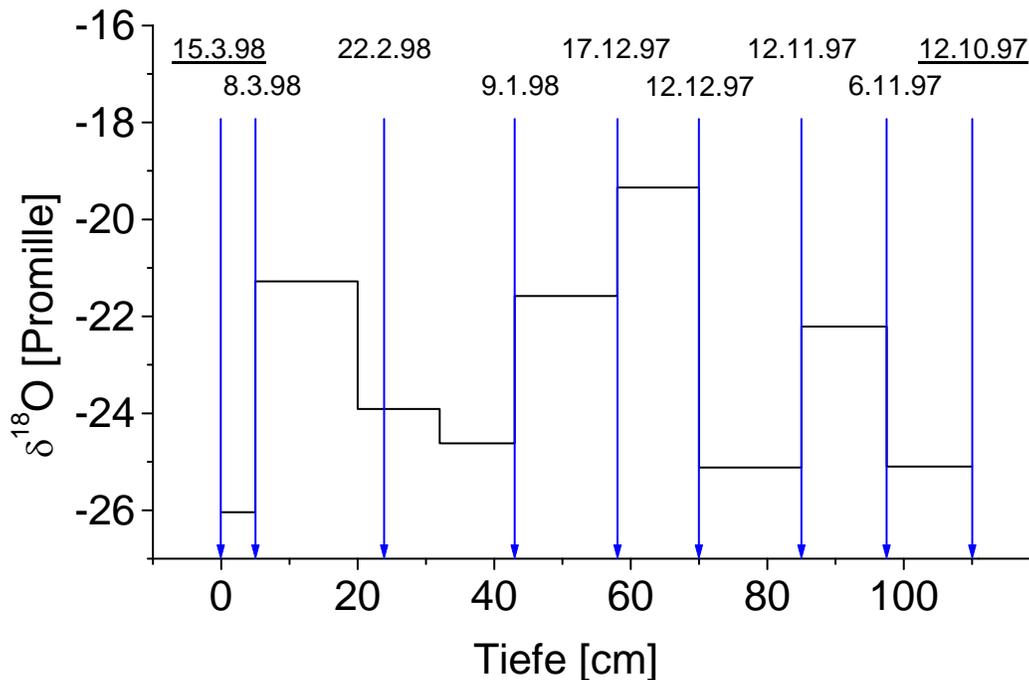


Abbildung 4-3: Datierung des Gornergratschachtes anhand der zum Zeitpunkt des Schneefalls herrschenden Temperatur. Definitive Daten sind der Winterbeginn am 12. Oktober 1997 und der Tag der Probennahme im März 1998. Tiefen, die zwischen diesen Punkten Schneefalldaten zugeordnet wurden, können auf Grund der geringen Tiefenauflösung der Schachtproben etwas variieren.

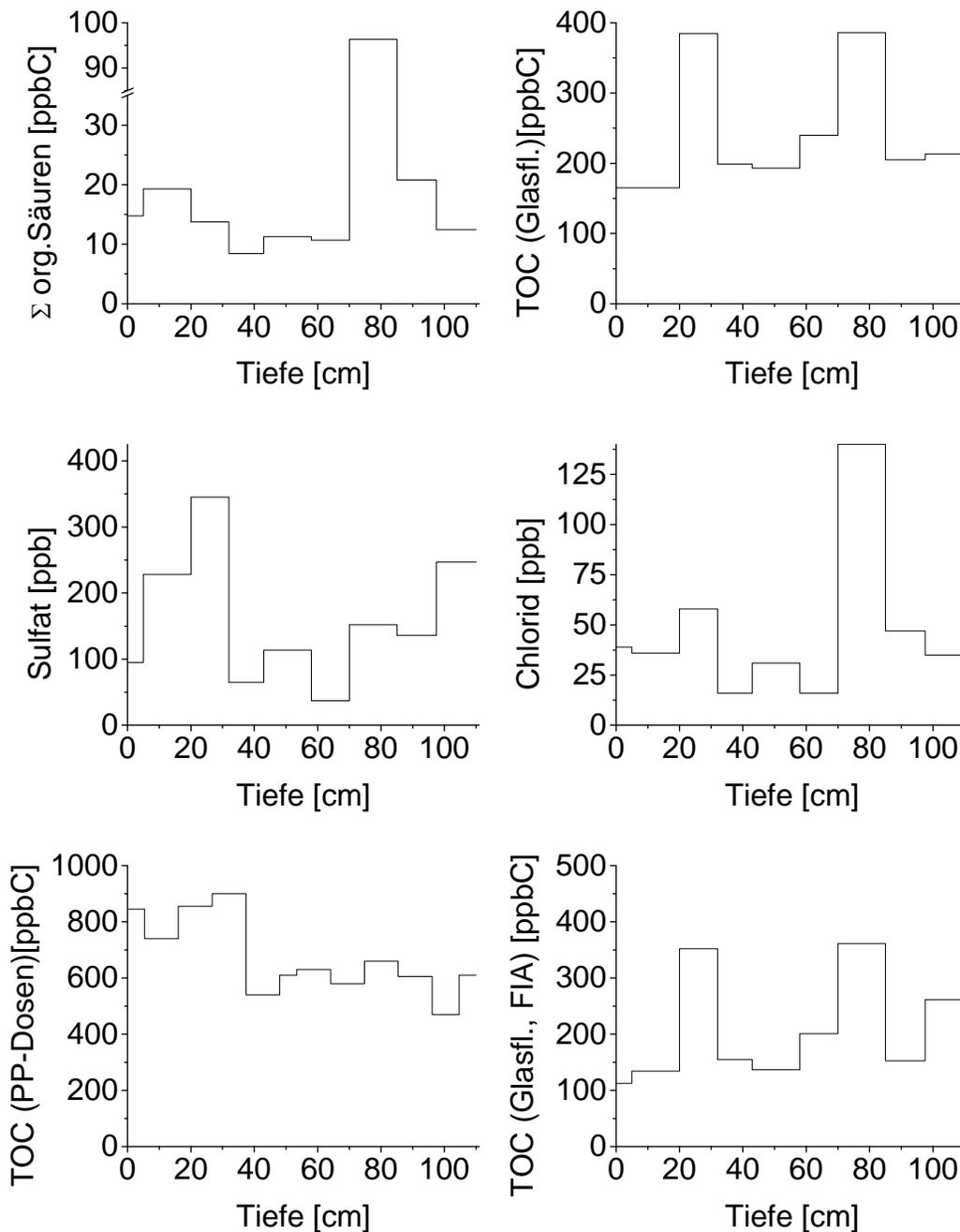


Abbildung 4-4: Darstellung einiger am Gornergratschacht gemessener Parameter: Neben den anorganischen Ionen Sulfat und Chlorid sind die Summe der organischen Säuren (vgl. 4.4, S. 56), die im Normalbetrieb gemessenen TOC-Werte der in Glasflaschen abgefüllten Proben (oben rechts), die im Normalbetrieb gemessenen TOC-Werte der in PP-Dosen abgefüllten Proben (unten links) und die im einfachen FIA-Betrieb (vgl. 3.3, S. 39) gemessenen TOC-Werte wiederum der in Glasflaschen gefüllten Proben (unten rechts) zu sehen. Da mit Glasflaschen die letzten Zentimeter bis zur Eisdecke des Sees nicht beprobt werden konnten, ist im Gegensatz zu den PP-Dosen (s. Anhang) kein Kontaminationseffekt durch Seewasser am Schachtende zu sehen.

Die TOC-Messungen fanden aufgrund des zur Verfügung stehenden Proben volumens hauptsächlich im Nicht-FIA-Betrieb des ‚UltraTOC‘ statt. Doch wurde auch eine Meßreihe mit der zum Zeitpunkt der Messung im Test befindlichen einfachen FIA-Anlage (vgl. 3.3, S. 37) unternommen.

Die FIA-Werte zeigen denselben Gang der im Normalbetrieb gemessenen Werte, doch werden niedrige Konzentrationen eher unterschätzt. Dies ist eine Folge der in 3.3.2 (S. 44) beschriebenen Instabilitäten der einfachen FIA-Messung. Bei höheren Werten wird eine bessere Übereinstimmung erzielt.

Deutlich zu sehen ist der Unterschied der TOC-Meßwerte zwischen dem in Duranglasflaschen und dem in PP-Dosen gefüllten (und dort aufgeschmolzenen) Schnee. Wie bereits in 3.2.1 (S. 33) erwähnt, besitzt letzterer ein Mittel von 665 ppbC, der Schnee in den Glasflaschen im Durchschnitt 236 ppbC. Hier ist zudem ersichtlich, daß die Kontamination nicht konstant ist und lediglich einen zusätzlichen Sockel bildet, sondern daß sie das Muster der TOC-Werte in den PP-Dosen stark überdeckt.

Der Schnee stammt aus der Zeit zwischen dem 12. Oktober 1997 und dem 15. März 1998. Entgegen der Erwartung, daß zumindest im Herbst und Frühling Durchmischungen der Luftschichten Ereignisse mit hohen Spurestoffkonzentrationen erzeugten, weisen die Hauptionen Sulfat, Nitrat usw. fast nur Werte des üblichen Winterniveaus auf.

Eine einzige Pollution fand Ende Februar 1998 (20–30 cm) statt. Sie findet sich auch in den Sulfatwerten wieder. Der hohe TOC-Wert bei 80 cm resultiert jedoch aus dem Zerspringen einer Duranglasflasche während des Aufschmelzens. Es ist keine Reaktion des Sulfats, dafür aber deutlich überhöhte Chlorid- und Carboxylsäurewerte zu erkennen.

Die Anteile der Carboxylsäuren am organischen Gesamtgehalt machen nur – die Kontamination bei 80 cm ausgenommen – zwischen 3,6 und 11,7% (Mittelwert: 6,8%) des organischen Gesamtgehaltes aus.

#### **4.6 Basale Proben des Tiefbohrkerns KCS (Colle Gnifetti)**

Fünf Proben von ungefähr 1,5x1,5x8 cm aus den unteren sechs Metern des ‚KlimaCore Sattel‘ (KCS) wurden durch Abschmelzen dekontaminiert und mittels der 5 ml-Probenschleife im fortgeschrittenen FIA-Aufbau je zweimal gemessen. Für das holozäne, vorindustrielle Plateau ergab sich dabei ein erster Anhaltswert von 92 ppbC. Die weiteren Meßpunkte zeigen einen deutlichen, systematischen Anstieg des organischen Kohlenstoffgesamtgehaltes in Richtung Felsbett.

Am LGGE Grenoble wurden Proben aus demselben Kernabschnitt auf organische Säuren untersucht. Diese zeigen nur eine leichte Zunahme auf den untersten Metern. Der Anteil der organischen Säuren am TOC liegt dabei im Bereich zwischen 30 und 50%, also deutlich höher als bei den Messungen in rezentem Schnee.

Tabelle 4-4: Meßwerte der Proben aus den untersten Metern des KCS.

Kernstück	Tiefe [m abs.]	Tiefe [m w.e.]	TOC
KCS-101	94,05	73,35	92 ppbC
KCS-104	96,48	75,54	111 ppbC
KCS-106	98,00	76,91	131 ppbC
KCS-107	99,00	77,81	174 ppbC
KCS-108	99,71	78,46	312 ppbC
Blank			13,5 ppbC

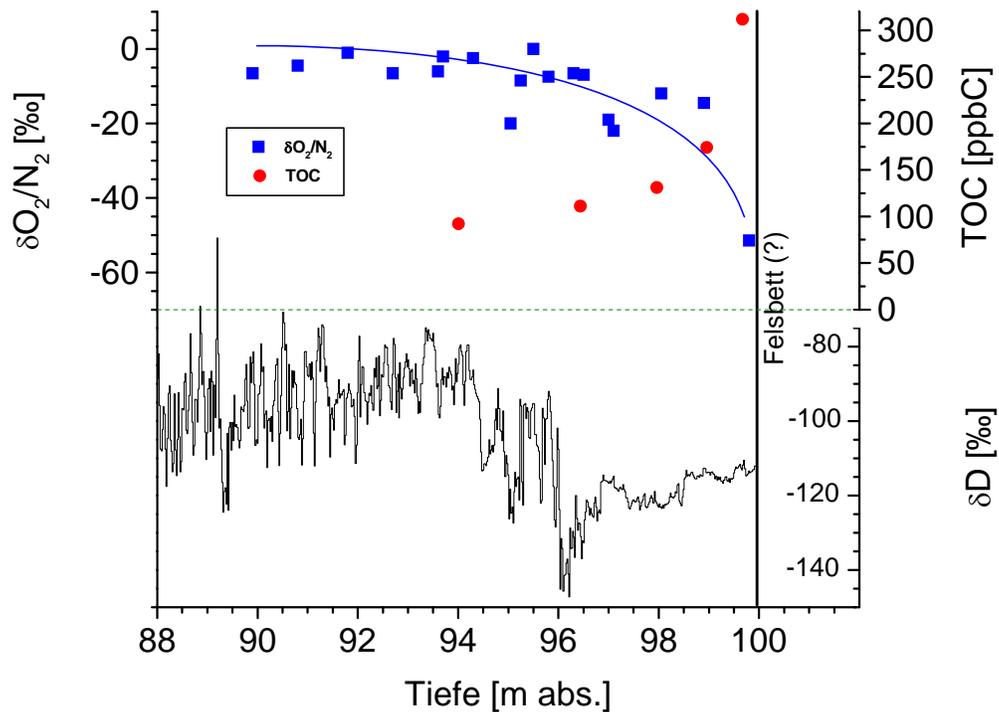


Abbildung 4-5: TOC-Werte (rot) der fünf basalen Proben des KCS, zusammen mit der Abweichung vom mittleren Sauerstoff/Stickstoff-Verhältnis (blau, Daten: T. Blunier) über dem Deuteriumprofil des untersten Abschnittes.



# 5 Ergebnisse und Ausblick

## 5.1 Methodik

Die im Rahmen dieser Arbeit unternommenen Versuche zeigten, daß sich der ‚UltraTOC1500‘ (vgl. 3.1, S. 23) im Zusammenspiel mit einer speziellen Behandlung des Probenmaterials (vgl. 3.2, S. 32) grundsätzlich zur Messung geringer TOC-Konzentrationen, wie sie in alpinen Proben gefunden werden, eignet. Doch blieben – selbst bei einem optimierten Betrieb – für den beabsichtigten Einsatzzweck von Serienmessungen an Eisbohrkernen entweder die benötigte Probenmenge mit mindestens 90 ml zu hoch oder die Genauigkeit der Messung unzureichend. Zudem war die Bedienung im Dauerbetrieb unangemessen aufwendig.

Mit der Einbindung des UltraTOC-Analysators in einen FIA-Betrieb (vgl. 3.3, S. 39) wurde aus diesem Grund ein Meßaufbau entwickelt, der in der Lage sein sollte, mit kleinen Probemengen von 2 bzw. 5 ml den organischen Gesamtgehalt in alpinen Eisproben auch bei niedrigen Konzentrationen mit guter Genauigkeit zu bestimmen.

Die Apparatur erwies sich aber aufgrund fehlender Informationen über die Vorgänge im Analysator als nicht tauglich (vgl. 3.3.2, S. 44). Erst nach Entwicklung einer PC-gestützten direkten Überwachung des CO<sub>2</sub>-IR-Detektors im ‚UltraTOC‘ konnte ein FIA-Betrieb aufgenommen werden (vgl. 3.4, S. 46). Es wurde eine Reproduzierbarkeit besser als 1% bei Konzentrationen über 250 bzw. 100 ppbC (2 bzw. 5 ml-Probenschleife), zwischen 2 und 3% bei Konzentrationen über 100 bzw. 40 ppbC und unter 5% im tiefsten gemessenen Bereich bis 17 bzw. 7 ppbC erreicht (vgl. 3.4.4, S. 51).

Die kleinsten auflösbaren Meßwerte dürften nach Abschätzen der minimal erzielbaren Variationen der Basislinie im Bereich von ca. 2 ppbC liegen. Der Gesamtblank der Anlage ist unter diesem Wert anzusetzen (vgl. 3.1.3, S. 29).

Die reine Meßzeit pro Probe beträgt 15 Minuten, der gesamte Vorgang mit Dekontamination durch Abschmelzen dauert ca. eine halbe Stunde, wobei hier ein paralleles Arbeiten den Zeitaufwand halbieren könnte.

Zudem wurden erste erfolgreiche Erfahrungen zum Sammeln des aus TOC extrahierten Kohlendioxids in am IUP üblichen Gasbehältern gemacht.

*Zukünftige Aufgaben:*

- Der Analysator selbst sollte vor allem auf die Stabilität und ggf. die Art einer Zeitabhängigkeit der FIA-Kalibrationskurve überprüft werden. In diesem Zusammenhang sollte auch der Versuch unternommen werden, die Herkunft der beschriebenen Minima (vgl. 3.4.2.3, S. 49) in den Kurven zu erklären.
- Ein zweiter IR-Detektor, auf der Gasseite des TIC-GLS angebracht, erlaubte die zeitgleiche Messung von inorganischem Kohlenstoff. Sollte sich diese Möglichkeit als technisch zu aufwendig erweisen, könnte durch Überbrückung von TIC-GLS und UV-Reaktor eine alleinige Messung des TIC vorgenommen werden.
- Prozeßtechnisch sollte zunächst der relativ hohe Blank der Abschmelzanlage untersucht werden, der vermutlich ein Artefakt und damit niedriger anzusetzen ist (vgl. 3.2.2.1, S. 34).
- Das Sammeln des an den GLSs abgetrennten Kohlendioxids sollte fortentwickelt und die Methode auf ihre Tauglichkeit für  $\delta^{13}\text{C}$  und  $^{14}\text{C}$ -Messungen getestet werden.

**5.2 Proben**

Die Messungen von Niederschlägen in Heidelberg ergab Werte, die in den Rahmen des bereits bekannten Bildes paßten (vgl. 4.1, S. 54, und 2.3, S. 10).

Im Eis des Grenzgletschers im Monte Rosa-Massiv der Schweizer Alpen wurden TOC-Werte von ungefähr 50 ppbC gefunden (vgl. 4.3, S. 55). Sie liegen somit im selben Bereich wie Proben aus vorindustriellem grönländischen Inlandeis (vgl. 4.2, S. 54). Da im Gegensatz zum Grenzgletscher auf dem nahen Colle Gnifetti fast kein (von Spurenstoffen weitgehend freier) Winterschnee (vgl. 2.4.1, S. 14) deponiert wird, wurde in diesen Proben mit höhen Meßwerten gerechnet.

Zwei alpine Schneeschächte vom Col du Dôme (Mont Blanc, vgl. 4.4, S. 56) und dem Gornersee (Monte Rosa-Massiv, vgl. 4.5, S. 58) zeigten einen Zusammenhang des Gesamtgehaltes an organischem Kohlenstoff mit den übrigen anorganischen Spurenstoffen. In einem Fall (Abbildung 4-3, S. 58) wurde ein alleiniges TOC-Ereignis gefunden, dessen Ursache unklar blieb. Die durchschnittlichen Hintergrundwerte lagen für den Winterschnee des Gornersees bei 200 ppbC mit Spitzen bis 400 ppbC (vgl. ACD97-Kern, Tabelle 2-1, S. 12), für Sommerschnee des Col du Dôme bei 500 ppbC mit Spitzenwerten bis 1500 ppbC. Im letzteren Fall muß aber mit Kontamination der Proben durch die Aufbewahrung in Kunststoffdosen gerechnet werden, weswegen auch auf eine Interpretation der Winterwerte verzichtet wurde.

Die Ergebnisse der Schneeschnitte zeigten, daß – im Gegensatz zu Eisproben, für die eine Dekontamination möglich ist (vgl. 3.2.2, S. 34) – bei Schnee- und Firnproben bereits bei der Probenahme auf geeignete Materialien, d.h. Duranglas oder Edelstahl zurückgegriffen werden muß.

Erste Messungen an vorindustriellen und basalem Eis des Colle Gnifetti (Tiefbohrkern KCS) zeigten mit ca. 90 ppbC in einer Tiefe von 94 Metern Werte, die wie erwartet über denen des vorindustriellen Grenzgletschereises liegen. Für eine  $^{14}\text{C}$ -Analyse in diesem Bereich müßten also bei einem 'Target' aus 100  $\mu\text{g}$  organischem Kohlenstoff ca. 1200  $\text{cm}^3$  Eis, entsprechend ungefähr 85 cm Drittelkern, verwandt werden.

Desweiteren konnte ein systematischer Anstieg der TOC-Werte zum Felsbett hin nachgewiesen werden. Es besteht somit die Aussicht, mitten in Europa den ungeklärten Effekt stark anormaler Werte in den tiefsten Schichten kalter Eisschilde untersuchen zu können. Und zwar im Detail, d.h. beispielsweise durch einen tiefen Schacht, welchen in Grönland – bei über 3.000 m Eisdicke – niemand ernsthaft erwägen würde.

#### *Zukünftige Aufgaben:*

- Der Meßaufbau ist in einem Zustand, der es erlaubt, sofort mit der Messung weiterer Proben zu beginnen. So sollten Serien vorindustrieller Proben aus Tiefbohrkernen des Colle Gnifetti untersucht werden, um mittleres Niveau und Variation des organischen Kohlenstoffgehaltes in diesem Bereich genauer erfassen zu können.
- Rezente Eisproben bzw. nach den beschriebenen Verfahren genommene Schnee- und Firnproben sollten dazu verwendet werden, (a) den Jahresgang des organischen Kohlenstoffgehaltes abzuschätzen und (b) Informationen über den anthropogenen verursachten Anstieg der TOC-Werte zu erhalten. Dies könnte zusammen mit vorindustriellen Proben zu Erkenntnissen über die Zusammensetzung und den negativen Strahlungsantrieb des Aerosols in der vorindustriellen Atmosphäre führen.

## Literatur

Alean, J., Haeberli, W. und Schaedler, B., 1984. Snow accumulation, firn temperature and solar radiation in the area of the Colle Gnifetti core drilling site (Monte Rosa, Swiss Alps): distribution patterns and interrelationships. *Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie*, **19** (2), 131–147.

Andrée, M. und zehn weitere Autoren, 1995. Dating polar ice by  $^{14}\text{C}$  accelerator mass spectrometry. *Radiocarbon*, **31** (3), 417–423.

Cachier, H. *Combustion carbonaceous aerosols*. In Vorbereitung.

Cachier, H., 1995. In: *Ice-core studies of Biogeochemical Cycles* (Hrsg. Delmas, R.), Berlin, 313–346.

Cachier, H., 1997. Particulate and Dissolved Carbon in AIR and SNOW at the Summit Site. *TAGGSI final report*.

Cachier, H., Pertuisot, M.H., 1994. Particular carbon in Arctic ice. *Analysis Magazine*, **22** (7), 34–37.

Daansgard, W. und zehn weitere Autoren, 1993. Evidence general instability of past climate from a 250 kyr ice-core record. *Nature*, **364** (6434), 218–220.

Druffel, E. R. M., Williams, P. M., Robertson, K., Griffin, S., Jull, A. J. T., Donahue, D., Toolin, L. und Linick, T. W., 1989. Radiocarbon in dissolved organics and inorganic carbon from the central north pacific. *Radiocarbon*, **31** (3), 523–532.

Eadie, B. J., Jeffrey, L. M. und Sackett, W. M., 1978. Some observations on the stable carbon isotope composition of dissolved and particulate organic carbon in the marine environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 1.265–1.269.

Gulyas, H. und Sekoulov, I., 1993. Chemisch-oxidative Entfernung refraktärer Stoffe aus biologisch behandeltem Abwasser. In: *Tagungsmappe zum 4. Symposium Industrieabwasser* (Hrsg.: Dohmann, M., Reichert, J. K., Fischwasser, K. und Lützner, K.), Dresden, 39–40.

Haeberli, W. und Funk, M., 1991. Borehole temperatures at the Colle Gnifetti core drilling site (Monte Rosa, Swiss Alps). *Journal of Glaciology*, **37** (125), 37–46.

- Haeberli, W., Schmid, W., Wagenbach, D., 1988. On the geometry, flow and age of firn and ice at the Colle Gnifetti core drilling site (Monte Rosa, Swiss alps). *Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie*, **24** (1), 1–19.
- Hebestreit, K., 1995. *Rezente und vorindustrielle Änderung der Schwermetalldeposition auf einem hochalpinen Firnsattel*. Diplomarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Jaffrezo, J.L., Clain, M. P. und Masclat, P., 1993. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the polar ice of greenland. Geochemical use of these atmospheric tracers. *Atmospheric Environment*, **28** (6), 1.139–1.145.
- Jouzel, J., Legrand, M., Pinglot, J. F., Pourchet, M. und Reynaud, L., 1984. *Chronologie d'un carotage de 20 m au col du Dôme (Massif du Mont Blanc)*. *La Houille Blanche* **6/7**, 465–470.
- Kawamura, K., Suzuki, I., Fujii, Y. und Watanabe, O., 1996. Ice core records of fatty acids over the past 450 years in Greenland. *Geophysical Research Letters*, **23** (19), 2.665–2.668.
- Le Clercq, M., 1997. *Radiocarbon in Marine Dissolved Organic Carbon*. Dissertation, Universität Groningen, Niederlande.
- Legrand, M. und De Angelis, M., 1995. Origins and variations of light carboxylic acids in polar precipitation. *Journal of Geophysical Research*, **100** (D1), 1.445–1.462.
- Legrand, M., 1997. Beitrag in *TAGGSI final report*.
- Legrand, M., De Angelis, M., Staffelbach, T., Neftel, A. und Stauffer, B., 1992. Large perturbations of ammonium and organic acids content in the summit greenland ice core. Fingerprint from forest fires? *Geophysical Research Letters*, **19** (5), 473–475.
- Leiprecht, J., 1992. *Kohlenstoff-Isotopenmessungen an organischem Material aus Niederschlagsproben*. Staatsexamensarbeit, Institut für Umweltphysik, Universität Heidelberg.
- Likens, G. E., Edgerton, E. S., Galloway, J. N., 1983. The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus*, **35B**, 16–24.
- Nishikiori, M., Kawamura, K. und Fujii, Y., 1997. Distribution and historical records of aliphatic carboxylic acids in the H15 ice core from antarctica. *Proceedings of the NIPR Symposium on Polar Meteorology and Glaciology*, **11**, 76–86.
- Pichlmayer, F., Schöner W., Seibert, P. Stichler, W. und Wagenbach, D., 1997. Stable isotope analysis for characterization of pollutants at high elevation alpine sites. *Atmospheric Environment*.

Schäfer, J., 1995. *Rekonstruktion bio-geochemischer Spurenstoffkreisläufe anhand eines alpinen Eisbohrkerns*. Diplomarbeit, Institut für Umweltp Physik, Universität Heidelberg.

Schotterer, U., Haeberli, W., Good, W., Oeschger, H. und Rothlisberger, H., 1978. Datierung von kaltem Frin und Eis in einem Bohrkern vom Colle Gnifetti, Monte Rosa. In *Jahrbuch der Schweizer Naturforschenden Gesellschaft, Wissenschaftlicher Teil*, 48–57.

Sharp, J. H., Benner, R., Bennet, L., Carlson, C. A., Fitzwater, S. E., Peltzer, E. T. und Tupas, L.M., 1995. Analysis of Dissolved Organic Carbon in Sea-water: the JGOFS eqPac Methods Comparison. *Marine Chemistry*, **48**, 91–108.

Souchez, R., 1997. The buildup of the ice-sheet in central Greenland. *Journal of Geophysical Research*, **102** (C12), 26.317–26.324.

Taylor, K. C., Mayewski, P. A., Twickler, M. S. und Whitlow, S. I., 1996. Biomass burning recorded in the GISP2 ice core: a record from eastern Canada? *The Holocene*, **6** (1), 1–6.

Wagenbach, D., Münnich, K. O., Schotterer, U. und Oeschger, H., 1988. The anthropogenic impact on snow chemistry at Colle Gnifetti, Swiss Alps. *Annals of Glaciology*, **10**, 183–187.

Wagenbach, D., 1989. Environmental records in alpine glaciers. In: *The environmental Records in glaciers and ice sheets* (Hrsg.: Oeschger, H. und Langway Jr., C.C. ), Dahlem Konferenzen, John Wiley & Sons, 69–83.

Wagenbach, D., 1994a. Special problems of mid-latitude glacier ice-core research. In: *Greenhouse gases, isotopes and trace elements in glaciers as climatic evidence of the holocene. Report of the ESF/EPC Workshop, Zurich 27–28 October 1992* (Hrsg.: Haeberli, W. und Stuaffer, B.), Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 10–14.

Wagenbach, D., 1994b. Results from the Colle Gnifetti ice-core programme. In: *Greenhouse gases, isotopes and trace elements in glaciers as climatic evidence of the holocene. Report of the ESF/EPC Workshop, Zurich 27–28 October 1992* (Hrsg.: Haeberli, W. und Stuaffer, B.), Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, 19–22.

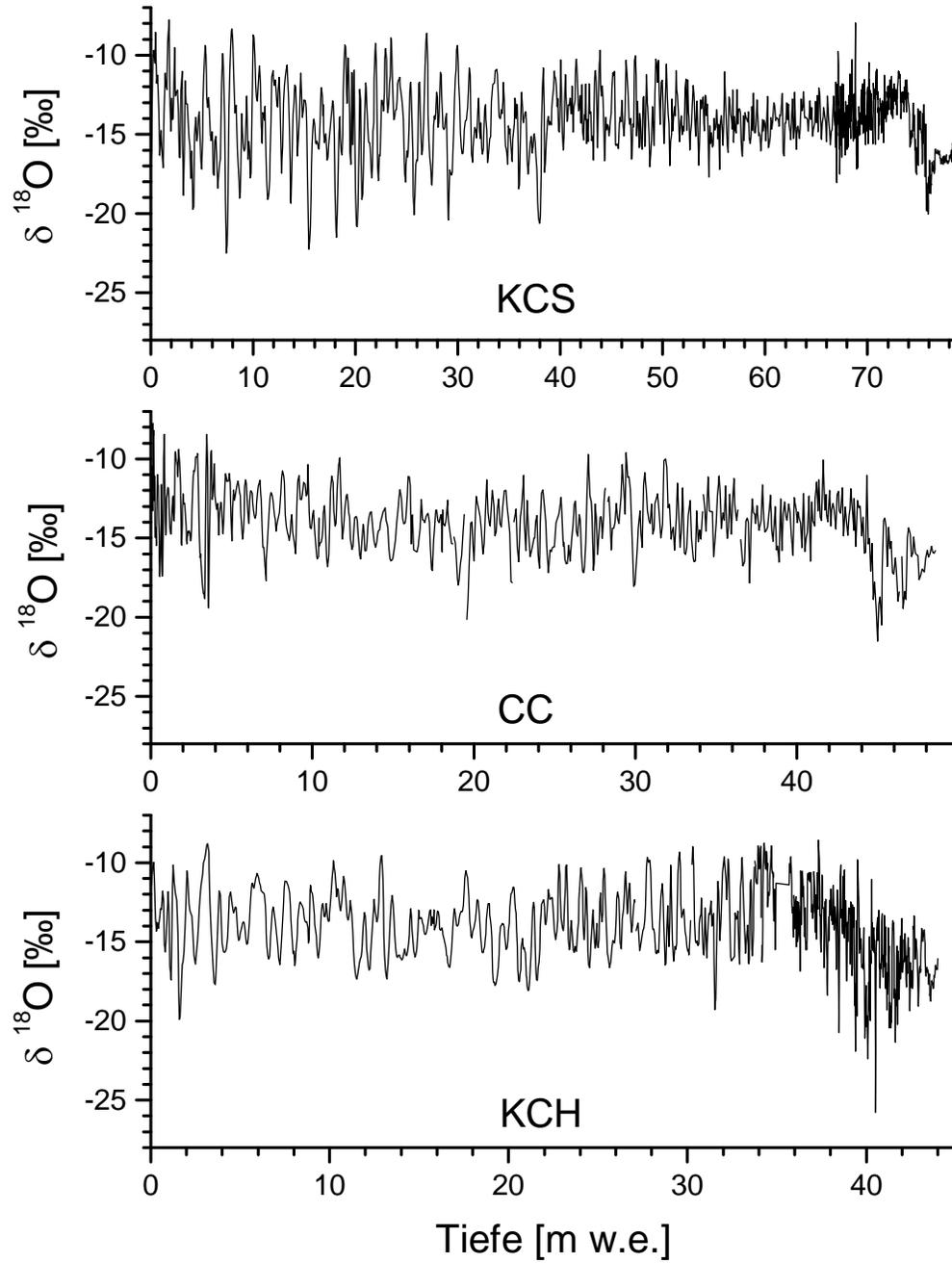
Wagenbach, D. und Preunkert, S., 1996. The history of european pollution recorded in alpine ice cores. *Proceedings of EUROTRAC Symposium '96*, Southampton, England, 273–281.



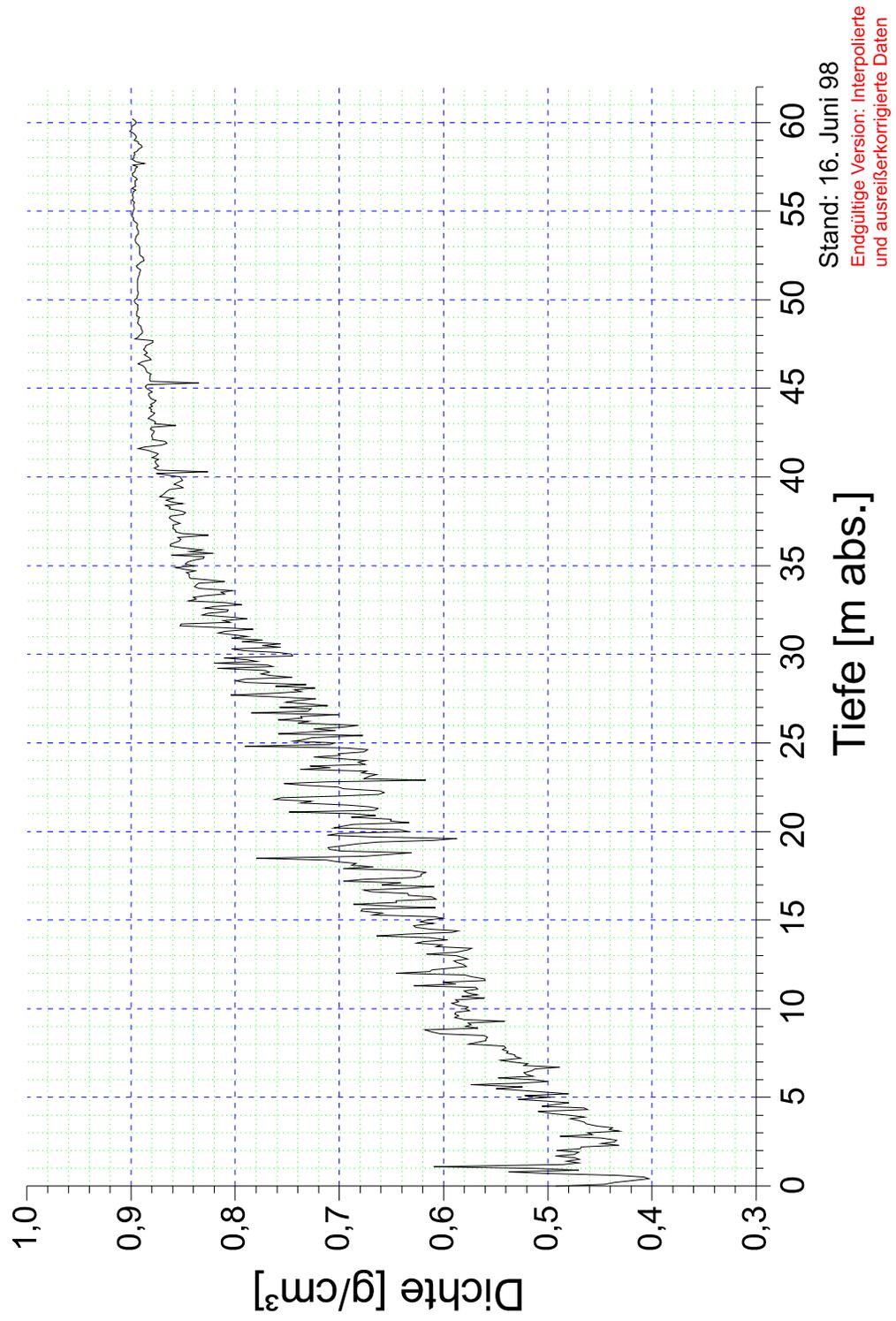
# **Anhang**

Vergleich Isotopenprofile KCS, CC, KCH	xiii
Dichte KCH ( $\gamma$ -Absorption, max. Auflösung 2mm)	xiv
Dichte KCS ( $\gamma$ -Absorption, max. Auflösung 2mm)	xv
Dichte CC (gewogen, pro Kernstück)	xvi
Tiefenumrechnung KCH (addierte 2 mm-Dichtedaten)	xvii
Tiefenumrechnung KCS (addierte 2 mm-Dichtedaten)	xviii
Tiefenumrechnung CC (integrierter Polynomfit der Dichtedaten)	xix
Inhaltsverzeichnis Betriebshandbuch ‚UltraTOC1500‘	xx
Schneeschant Col du Dôme 1997/98, Winterwerte	xxi
Wetterdaten Gornergrat 1997/98	xxii
Schneeschant Gornergrat 1997/98, Anorganische Ionen (PP-Dosen)	xxiii
Schneeschant Gornergrat 1997/98, Anorganische Ionen (Glasflaschen)	xxiv

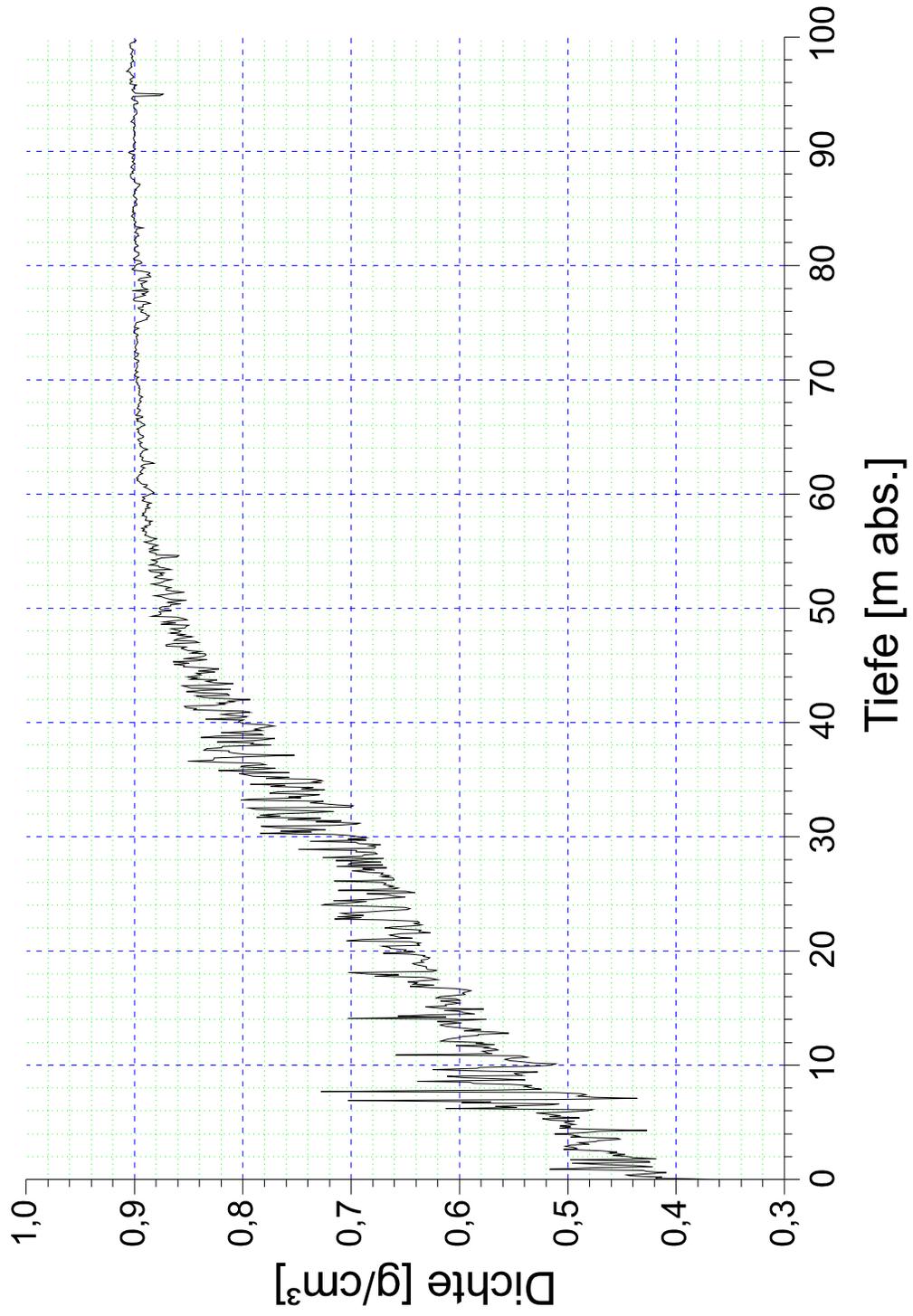
## Vergleich Isotopenprofile



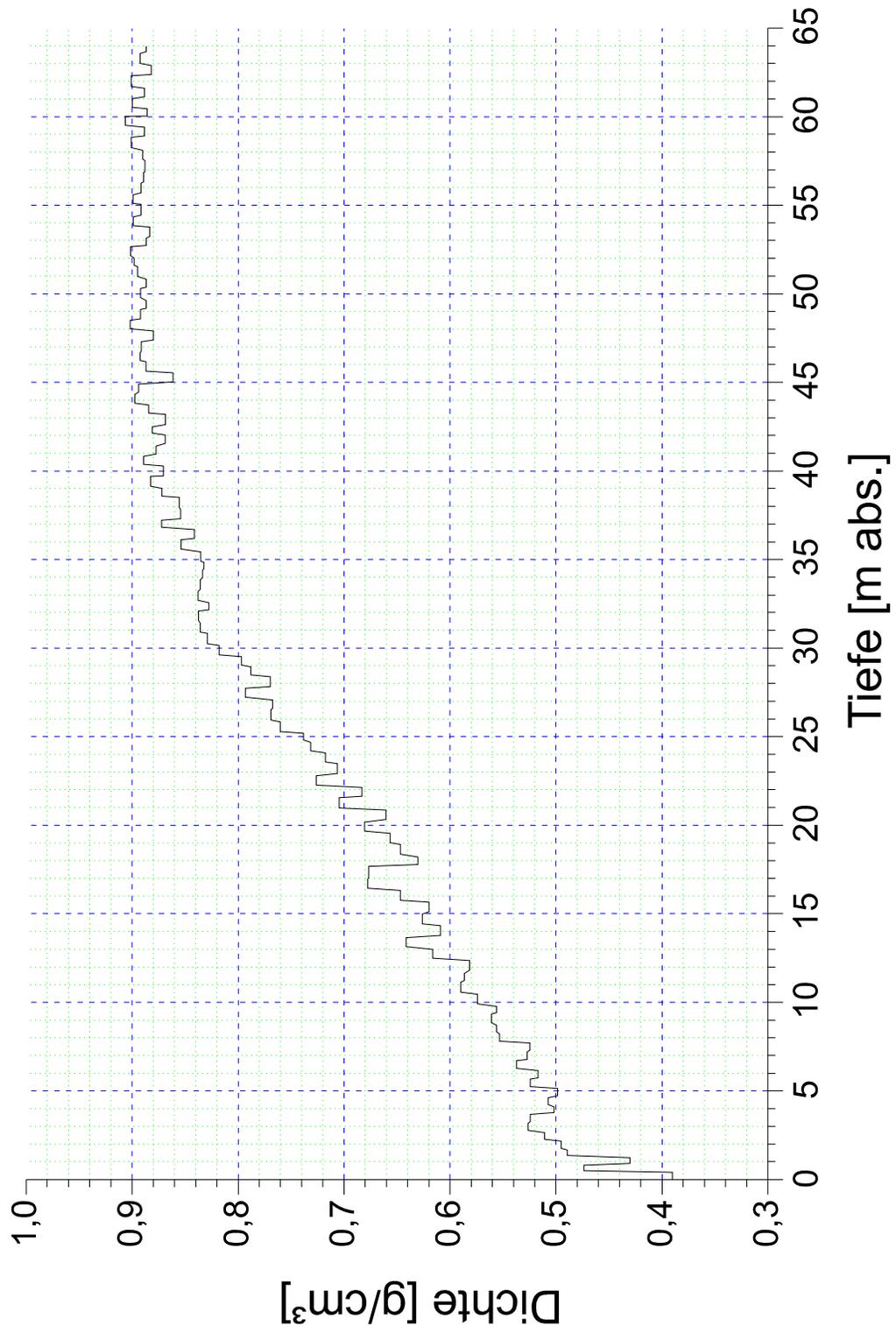
# Dichte KlimaCore Hang



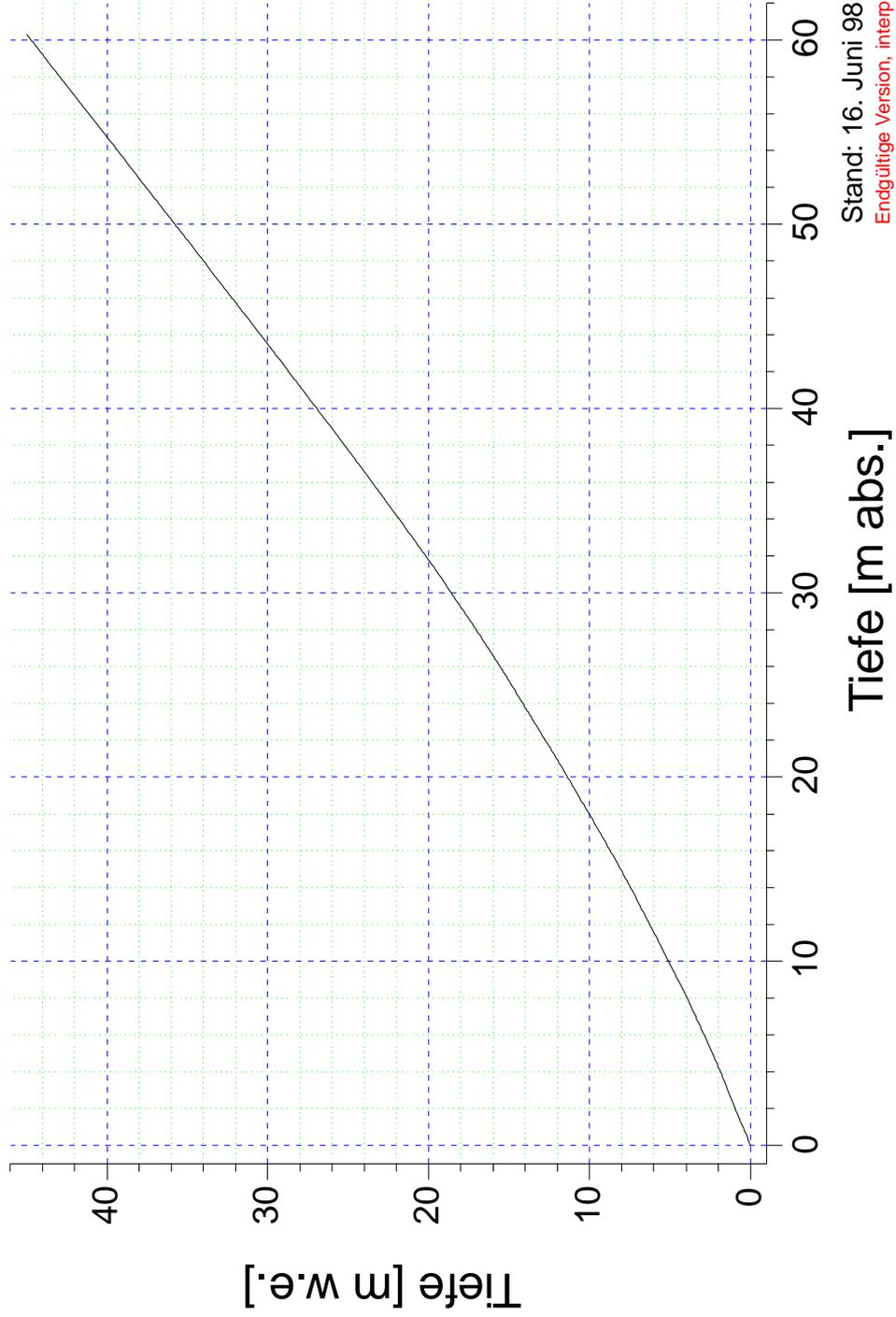
# Dichte KlimaCore Sattel



# Dichte ChemieCore

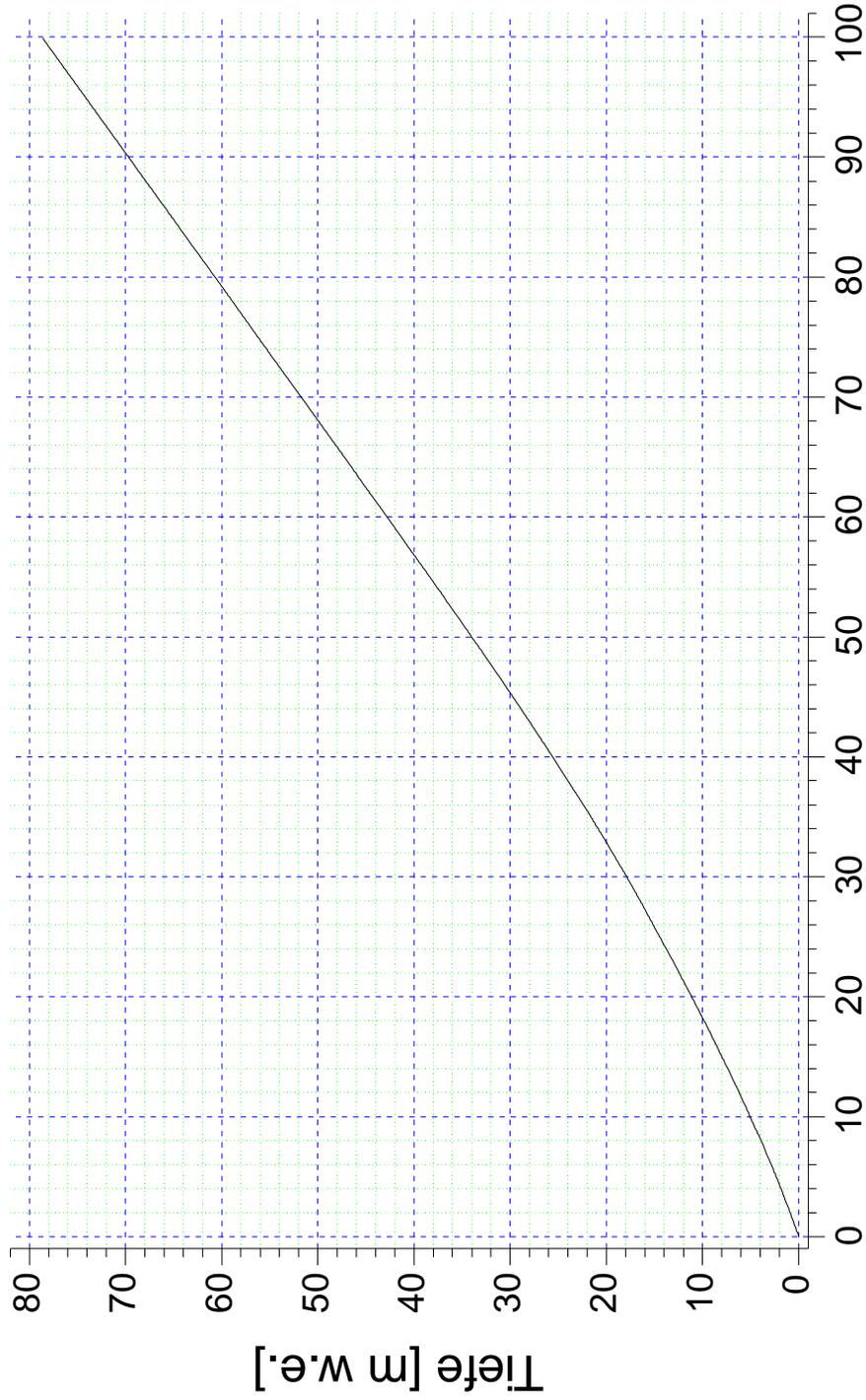


# Tiefenumrechnung KlimaCore Hang



Stand: 16. Juni 98  
Endgültige Version, interpolierte  
und ausreißerkorrigierte Daten

# Tiefenumrechnung KlimaCore Sattel



Stand: 17. Juni 98  
Endgültige Version, interpolierte  
und ausreißerkorrigierte Daten

# Tiefenumrechnung ChemieCore

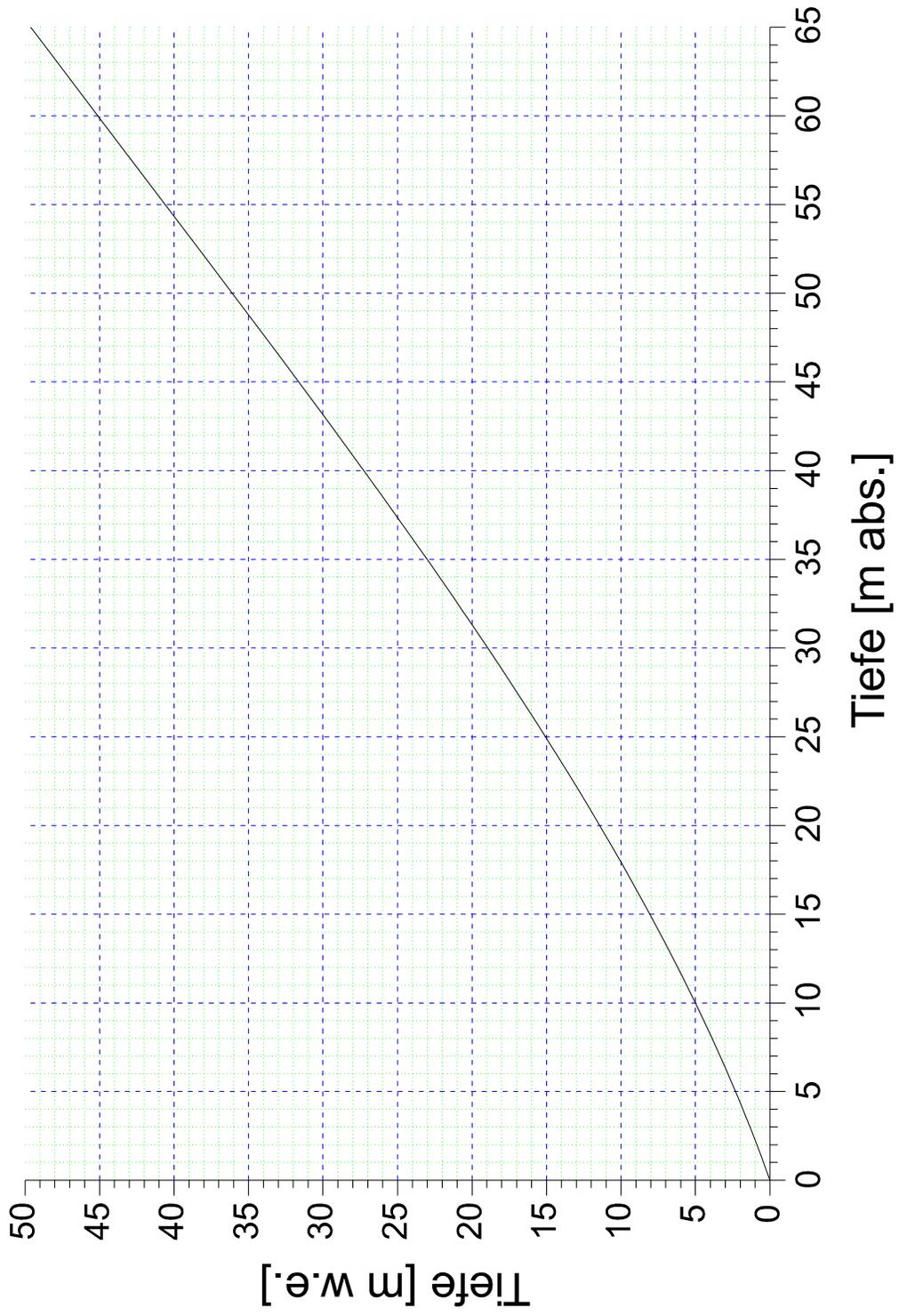


Table of contents

**Table of Contents**

**1. Introduction** ..... 1-1

1.1 System description ..... 1-1

1.2 Installation ..... 1-3

1.3 Start-up and calibration ..... 1-3

1.4 Operation ..... 1-3

1.5 Miscellaneous ..... 1-3

**2. Operation** ..... 2-1

2.1 Front panel ..... 2-1

2.1.1 Front panel menu keys ..... 2-2

2.1.2 Front panel flow meters ..... 2-3

2.2 Operating modes ..... 2-3

2.2.1 Range modes ..... 2-3

2.2.2 Performance modes ..... 2-3

2.3 Menu structure ..... 2-5

2.4 Graphics menu ..... 2-5

2.5 System/Setup: System info ..... 2-7

2.5.1 System pressures ..... 2-7

2.5.2 System temperatures ..... 2-8

2.5.3 System calibration ..... 2-9

2.5.4 IR data ..... 2-10

2.6 System/Setup: Enter Passcode ..... 2-11

2.6.1 Analog setpoints ..... 2-11

2.6.2 Offline output ..... 2-13

2.6.3 Set Time/Date ..... 2-14

2.6.4 Set New Passcode ..... 2-14

2.6.5 Set Alarms ..... 2-14

2.6.6 Set application ..... 2-14

2.6.7 RS232 comma mode ..... 2-15

2.6.8 Startup mode ..... 2-15

Table of contents

2.7 System/Setup: Prime liquids ..... 2-16

2.8 System/Setup: Calibrate instrument ..... 2-16

2.9 System/Setup: USP suitability test ..... 2-17

2.9.1 USP procedure ..... 2-17

2.10 System/Setup: Scheduled operations ..... 2-18

2.11 Status ..... 2-21

2.12 Stream ..... 2-22

2.13 TOC ..... 2-22

2.14 Warning messages ..... 2-23

2.15 Fault messages ..... 2-25

**3. Calibration** ..... 3-1

3.1 Calibration methods ..... 3-1

3.2 Calibration steps ..... 3-2

3.3 When to calibrate ..... 3-3

3.3.1 Manual calibration ..... 3-3

3.3.2 Scheduled calibration ..... 3-4

**4. Maintenance** ..... 4-1

4.1 Fluid and carrier gas maintenance ..... 4-1

4.2 Chassis access ..... 4-2

4.3 Adjustments ..... 4-5

4.4 System air pocket removal procedure ..... 4-5

4.5 Sample pump flow rate check procedure ..... 4-6

4.6 Sample pump flow rate change procedure ..... 4-7

4.7 System leak procedure ..... 4-7

4.8 Acid pump maintenance ..... 4-8

4.9 Shutdown ..... 4-10

**5. Start-up** ..... 5-1

5.1 Start-up instructions ..... 5-1

Table of contents

**A. Forms** ..... A-1

Instrument setup information form ..... A-1

Problem report form ..... A-3

**B. Preparation of reagents and calibration standards** ..... B-1

B.1 Recommended tools and materials ..... B-1

B.2 Preparing DI water ..... B-1

B.3 Preparing reagent water blank ..... B-2

B.4 Preparing calibration standards ..... B-2

B.4.1 Organic calibration standards ..... B-2

B.4.2 Total organic carbon standards ..... B-3

B.5 Preparing acid reagent ..... B-3

B.6 Storage and handling tips ..... B-3

**C. Safety precautions** ..... C-1

C.1 Carrier gas precautions ..... C-1

C.2 Electrical precautions ..... C-2

C.3 Fench area precautions ..... C-2

C.4 Chemical precautions ..... C-3

C.4.1 Sample stream precautions ..... C-3

C.4.2 Calibration solution precautions ..... C-3

C.4.3 Acid reagent precautions ..... C-4

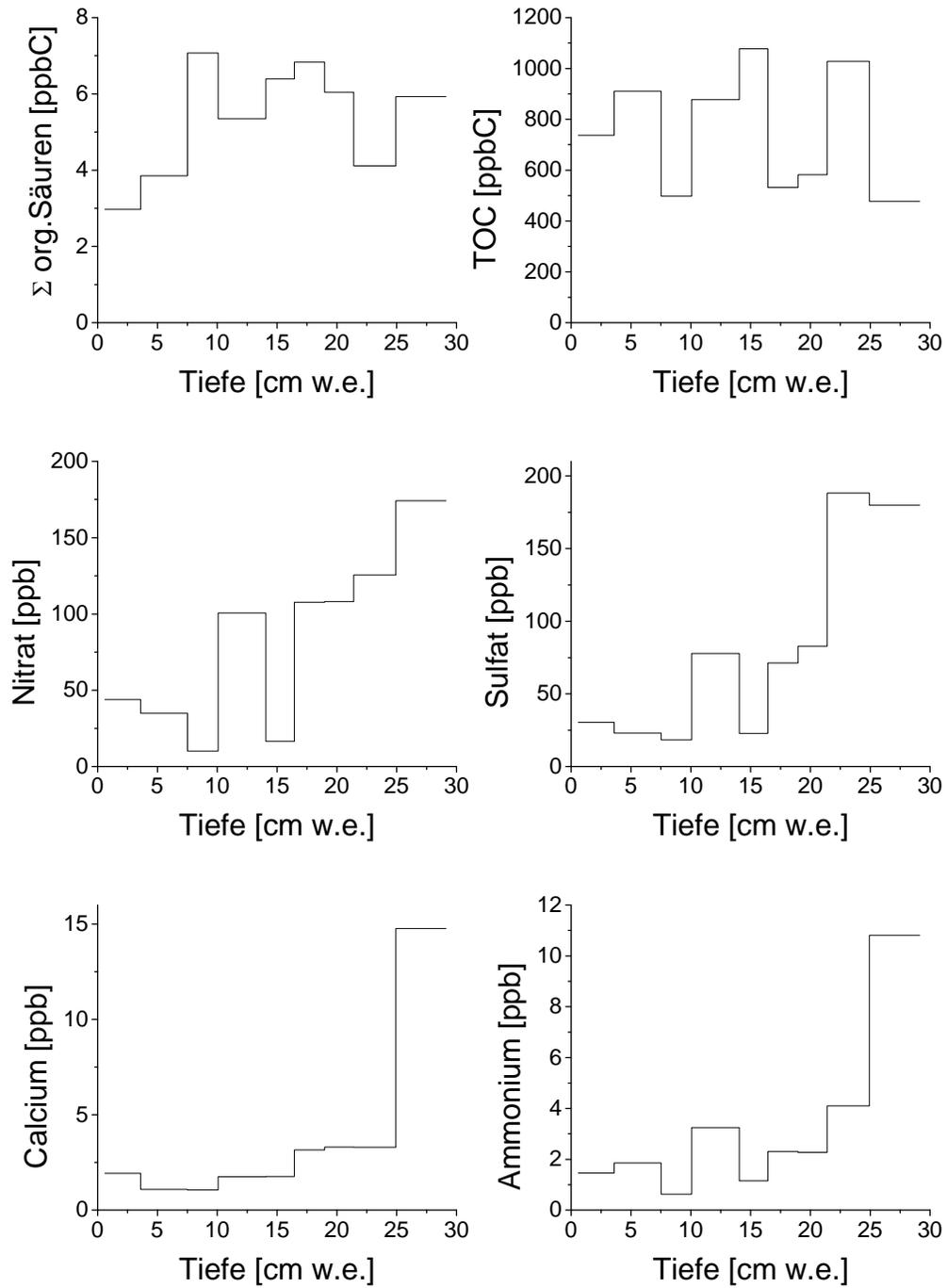
**D. Glossary of acronyms, abbreviations and definitions** ..... D-1

**E. Installation Guides** ..... E-1

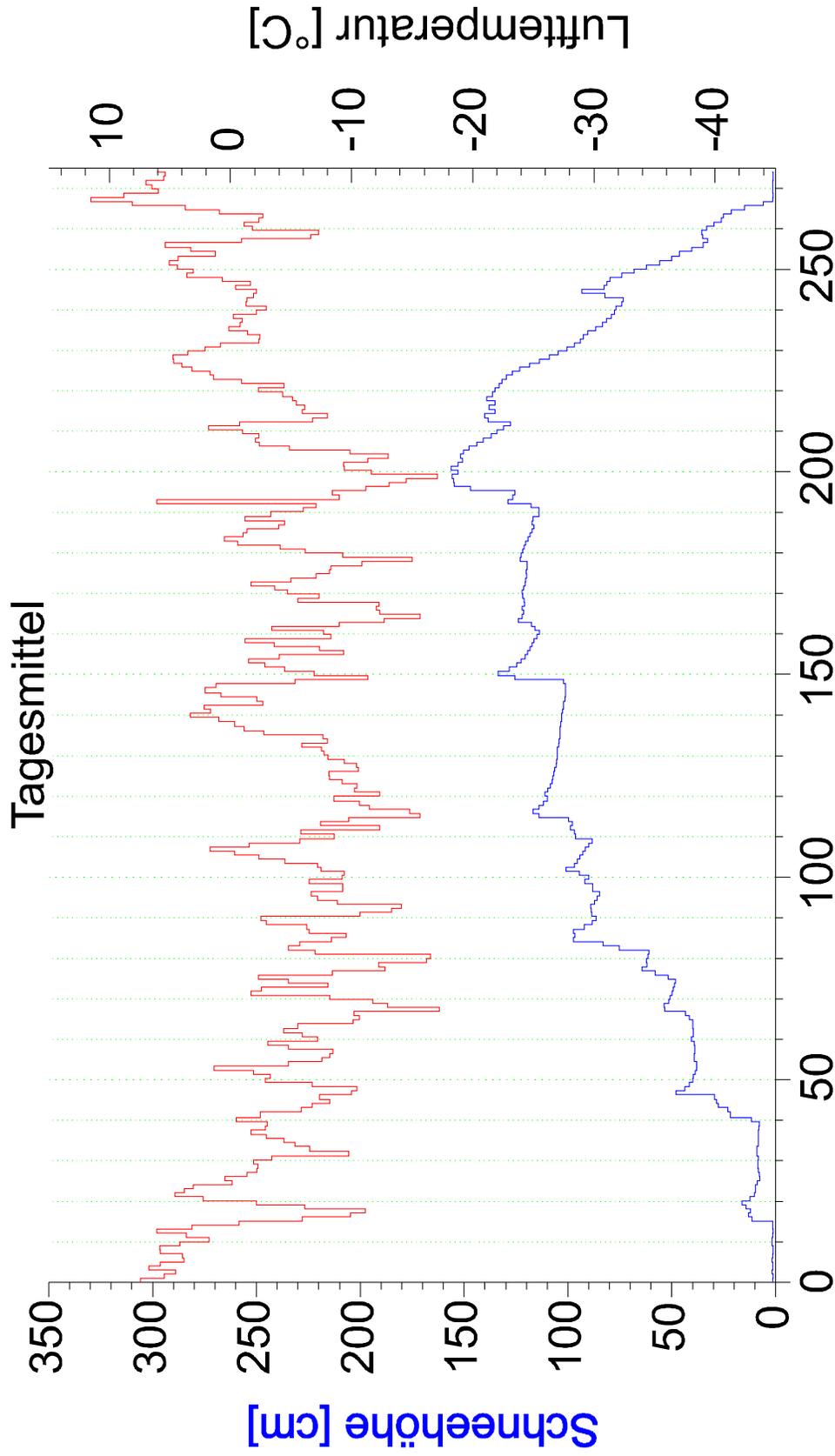
UltraTOC 1900 mounting and electrical connections ..... E-1

UltraTOC 1900 gas and fluid connections

## Col du Dôme - Winterwerte



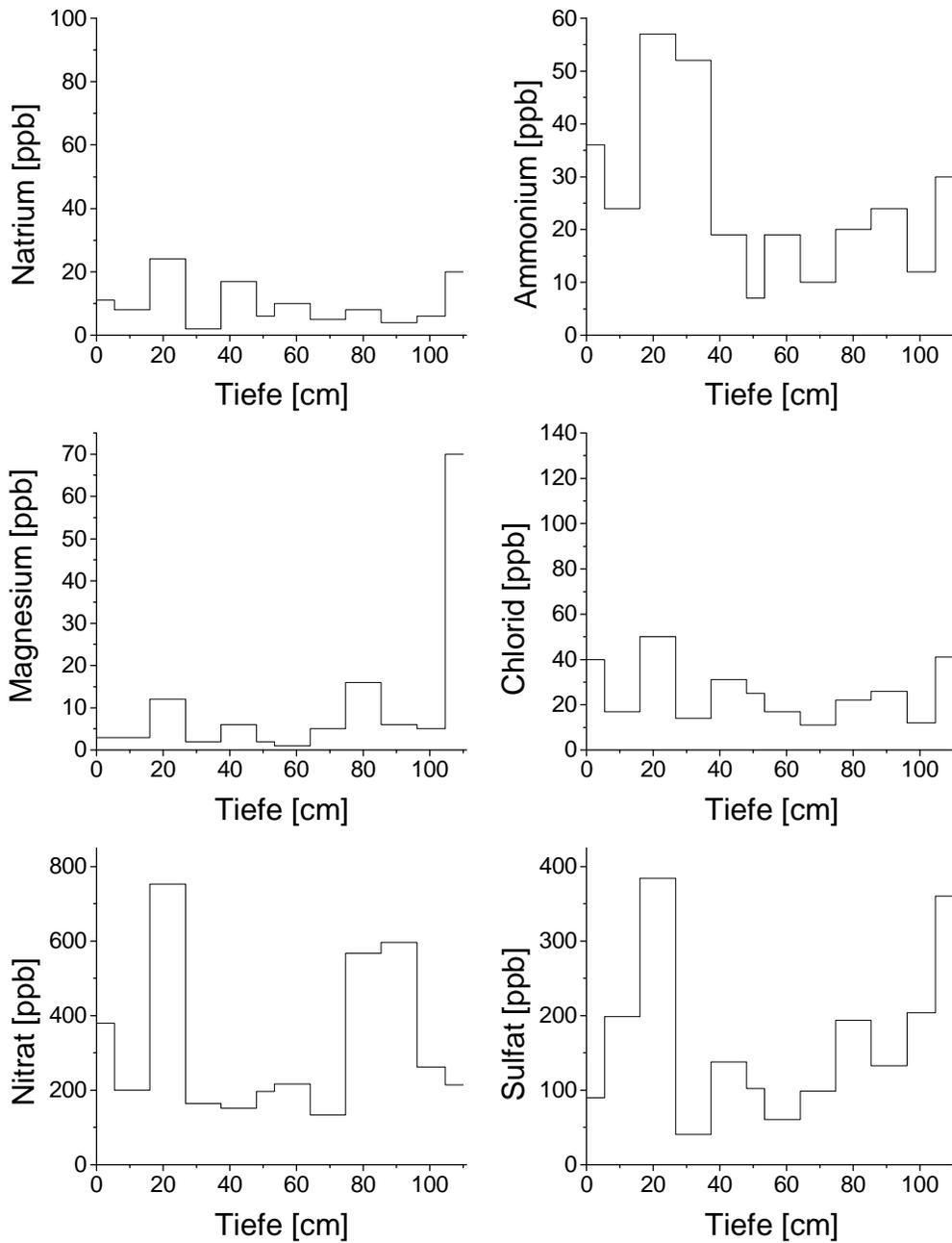
# Gornergrat Wetterdaten 1997/98



Tage nach dem 27. September 1997

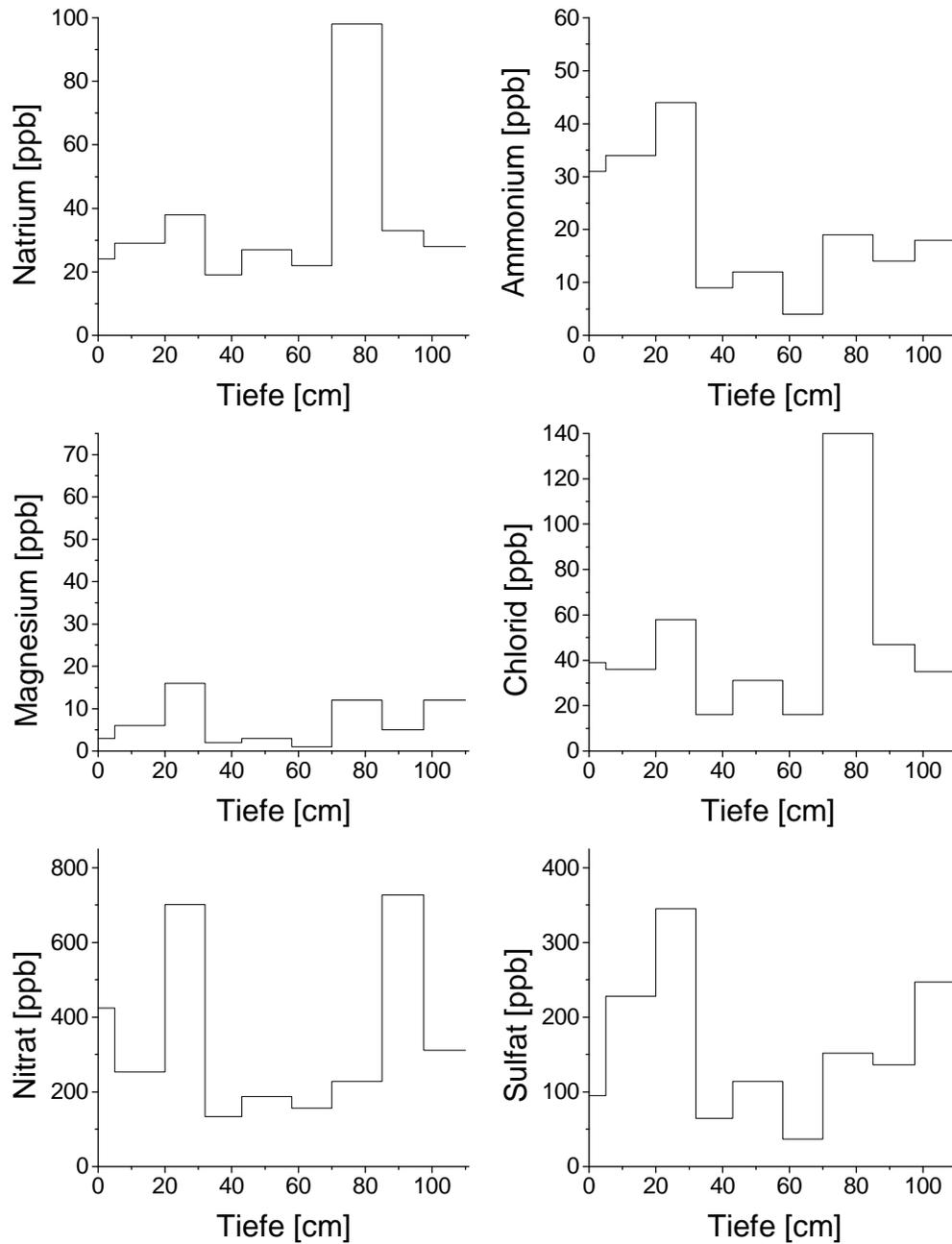
## Gornergratschacht 1998

### Anorganische Ionen (PP-Dosen)



## Gornergratschacht 1998

### Anorganische Ionen (Glasflaschen)



## **Erklärung**

Hiermit bestätige ich, daß ich diese Arbeit selbständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Heidelberg, den 30. November 1998

.....

(Unterschrift)