

## DIE ZUSAMMENSETZUNG DER LUFT IN NATÜRLICHEM EIS

Von BERNHARD STAUFFER, Bern

Mit 3 Abbildungen

### INHALT

1. Die Zusammensetzung der Luft in frisch gebildetem Eis .....	57
1.1 Luftzusammensetzung in Eis, das durch Gefrieren von Wasser entsteht .....	57
1.2 Luftzusammensetzung in Eis, das durch Sintern von trockenem Firn gebildet wird .....	59
1.3 Luftzusammensetzung in Eis, das durch Sintern von wassergesättigtem Firn entsteht .....	61
2. Veränderungen des Luftgehaltes, der Luftzusammensetzung, der Anzahl der Luftblasen und der Blasenform im Laufe der Zeit .....	62
2.1 Veränderung des Luftgehaltes und der Luftzusammensetzung in kaltem Eis ....	62
2.2 Veränderung des Luftgehaltes und der Luftzusammensetzung in temperiertem Eis .....	64
2.3 Veränderungen der Blasengröße, Blasenform und Blasendichte in kaltem Eis ...	65
3. Anwendungsbeispiele .....	68
3.1 Auskunft über die Mächtigkeit von Eisschildern in früheren Zeiten durch Messung des Luftgehaltes alter Eisproben .....	68
3.2 Die Zusammensetzung der Atmosphäre früherer Zeiten, bestimmt aufgrund von Analysen der Luftzusammensetzung alter Eisproben .....	70
3.3 Auskunft über das Verhalten von Gletschern und Eisschildern durch Messung des totalen Luftgehaltes und der Luftzusammensetzung von Eisproben .....	73
Literatur .....	75

### ZUSAMMENFASSUNG

Die in frisch gebildetem Eis eingeschlossene Luft enthält Informationen über die Art der Prozesse, durch die das entsprechende Eis entstanden ist, sowie über Umweltbedingungen zur Zeit der Eisbildung. Die Luftmenge, die Luftzusammensetzung sowie die Blasengröße und -form können sich mit der Zeit verändern. Prozesse, die solche Veränderungen verursachen, werden diskutiert.

In sehr kaltem Eis ändern sich Luftgehalt und Luftzusammensetzung kaum, so daß kaltes Eis ein idealer Speicher atmosphärischer Luft früherer Epochen ist. In temperiertem Eis hingegen hängen Veränderungen der Luftmenge und -zusammensetzung vom intergranularen Durchfluß von Wasser ab. Die Wassermenge, die intergranular durch das Eis fließt, kann mit Hilfe von Gasanalysen abgeschätzt werden.

### THE COMPOSITION OF AIR ENCLOSED IN NATURAL ICE

#### ABSTRACT

The air trapped in freshly formed ice gives information concerning the ice formation processes as well as concerning several environmental parameters at the time of ice formation. Air amount, air composition, and the size and form of bubbles may change with time. Possible processes responsible for such changes are discussed.

In very cold ice air content and air composition remain almost unchanged. Samples of ancient atmospheric air are therefore very well preserved in cold ice. In temperate ice changes of the air amount and air composition depend on the intergranular water flow through the glacier. This waterflow can be estimated by measuring air amount and air composition in ice samples.

### 1. DIE ZUSAMMENSETZUNG DER LUFT IN FRISCH GEBILDETEM EIS

#### 1.1 LUFTZUSAMMENSETZUNG IN EIS, DAS DURCH GEFRIEREN VON WASSER ENTSTEHT

Die Löslichkeit von Luft in Wasser von 0° C beträgt 29,5 µl g<sup>-1</sup> STP. Die Löslichkeiten der 4 häufigsten Komponenten atmosphärischer Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Kohlendioxyd, sind in Tabelle 4.1 aufgeführt. Nach Abschnitt 3.1 wird

Tabelle 1.1: Löslichkeiten und Diffusionskonstanten der wichtigsten Komponenten atmosphärischer Luft in Wasser von 0° C

	Luft	Stickstoff	Sauerstoff	Argon	CO <sub>2</sub>
Löslichkeit (m <sup>3</sup> (STP) Mg <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup> ) Gelöst im Gleichgewicht mit atmosphärischer Luft bei einem Druck von 101 325 Pa (m <sup>3</sup> (STP) Mg <sup>-1</sup> )	2,95 10 <sup>-2</sup>	2,30 10 <sup>-7</sup>	4,83 10 <sup>-7</sup>	5,53 10 <sup>-7</sup>	1,69 10 <sup>-5</sup>
Anteil der Komponenten bei Gleichgewicht mit der Atmosphäre (%)	100	61,6	34,7	1,77	1,93
Atmosphärische Luft (%)	100	78,08	20,95	0,93	0,033
Diffusionskonstante (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )		1,61 10 <sup>-9</sup>	2,08 10 <sup>-9</sup>	1,26 10 <sup>-9</sup>	1,18 10 <sup>-9</sup>

beim Gefrieren des Wassers, je nach Gefriereschwindigkeit, ein bestimmter Teil dieser Luft in Form von Luftblasen eingeschlossen. Der Rest der gelösten Luft entweicht durch Diffusion. Die Diffusionskonstanten der einzelnen Luftkomponenten in Wasser von 0° C sind ebenfalls in Tabelle 1.1 angegeben.

Sauerstoff entweicht am besten, Kohlendioxyd am langsamsten. Diese Unterschiede haben zur Folge, daß die in den Luftblasen eingeschlossene Luft nicht die gleiche Zusammensetzung wie die im Wasser gelöste hat, sondern in Sauerstoff abgereichert, in CO<sub>2</sub> jedoch angereichert ist. Je mehr Luft durch Diffusion entweicht, je größer wird die Veränderung. Bucher (1977) hat diesen Effekt für einen gefrierenden Wasserfilm von 50 µm Dicke bei verschiedenen Gefriereschwindigkeiten berechnet. Je nach Gefriereschwindigkeit kann Ar von 1,8 bis auf 3,9% angereichert, Sauerstoff von 34 auf 27% abgereichert werden. Das Verhältnis Ar/O<sub>2</sub> schwankt in den Grenzen 0,05 bis 0,12. Auch bei extremen Bedingungen scheint es aber nicht möglich zu sein, den Sauerstoff auf einen Prozentsatz abzureichern, der unterhalb dem von atmosphärischer Luft (20,95%) liegt. Diese Abreicherungs- und Anreicherungseffekte spielen überall eine Rolle, wo Wasser gefriert. Das größte Interesse liegt jedoch beim Gefrieren kleiner unterkühlter Wassertröpfchen. Diese gefrorenen Wassertröpfchen sind, wie schon im letzten Abschnitt erwähnt wurde, ein wichtiger Beitrag bei der Bildung von Schnee. Die Gefriereschwindigkeiten beim Gefrieren kleiner, unterkühlter Tröpfchen sind allerdings meist so groß, daß praktisch alle gelöste Luft eingeschlossen wird.

Im Zuge dieser Untersuchung (Stauffer 1981) wurde postuliert, daß es zwar nicht ausgeschlossen ist, daß ein Teil der Luft in der Eisstruktur molekular in Lösung bleibt, daß aber die Gleichgewichtslöslichkeit nach Schätzungen von Scholander kleiner als 1% derjenigen in Wasser ist. Diese Schätzung, die auf der Messung des Luftgehaltes blasenfreien Eises basiert, schließt auch aus, daß die Löslichkeit der Hauptkomponenten Stickstoff oder Sauerstoff wesentlich höher sein kann. Es ist aber mit Scholanders Schätzung verträglich, daß beispielsweise die molekulare Löslichkeit der seltenen Komponente CO<sub>2</sub>, erheblich größer ist. Falls die molekulare Löslichkeit einzelner Komponenten eine nicht vernachlässigbare Rolle spielt, muß die Konzentration der Komponenten einzeln mit den entsprechenden k-Faktoren berechnet werden (Formel 3.2, Stauffer 1981). In einer früheren Arbeit (Stauffer and Berner, 1978) wurde die Möglichkeit diskutiert, daß CO<sub>2</sub> molekular in Eis gelöst sei. Die damals angenommenen Werte hätten einem k-Faktor von 0,16 entsprochen. Messungen, die in der Zwischenzeit gemacht wurden, schließen eine molekulare Löslichkeit nicht aus, würden aber für den k-Faktor einen eher kleineren Wert von ca. 0,03 ergeben. Zur Zeit läuft ein Versuch, durch Ziehen eines Eiseinkristalls aus Wasser mit einem definierten CO<sub>2</sub>-Gehalt, den k-Faktor direkt zu messen. Pascher (1963) hat schon früher Eiskristalle aus Wasser mit erhöhtem CO<sub>2</sub>-Gehalt gezüchtet. Aus den von ihm publizierten Werten läßt sich der k-Faktor aber nicht berechnen. Es ist auch nicht klar, ob es sich beim Eis um monokristallines oder um polykristallines handelte. Pascher stellt fest, daß CO<sub>2</sub> sehr leicht in Eis eingebaut wird, schließt jedoch aufgrund von Messungen der elektrischen Leitfähigkeit solchen Eises, daß die CO<sub>2</sub>-Moleküle nicht ins Gitter des Eises eingebaut werden, sondern eher als Einschlüsse vorliegen.

#### 1.2 LUFTZUSAMMENSETZUNG IN EIS, DAS DURCH SINTERN VON TROCKENEM FIRN GEBILDET WIRD

Durch das Isolieren des Porenvolumens in einzelne nach außen und voneinander getrennte Blasen, wird ein Teil atmosphärische Luft ins Eis eingeschlossen. Der Firn

unterhalb 10 m ist isotherm, so daß eine Entmischung durch Thermodiffusion ausgeschlossen werden kann. Ferner weiß man von Messungen des  $^{39}\text{Ar}$ -Gehaltes in frisch gebildetem Eis (Loosli, 1979), daß die Luft auch im Porenvolumen tieferer Firnschichten gut durchmischt ist. Durch einen Chromatographieeffekt des Firnes könnten aber trotzdem einzelne Komponenten der Atmosphäre im Porenvolumen tiefer Firnschichten an- oder abgereichert sein.

Zu den rund  $0,1\text{ m}^3$  Luft, die pro Mg Eis auf diese Weise eingeschlossen werden, kommen noch die rund  $0,0015\text{ m}^3$  Luft, die in den Firnkörnern eingeschlossen sind und eventuell ein kleiner Anteil Luft, der an der Oberfläche der Firnkörner adsorbiert ist. Diese Anteile Luft haben durchaus nicht atmosphärische Zusammensetzung. Die aus den Firnproben von North Central extrahierte Luft wurde nur in vereinzelten Fällen auf  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  und Ar analysiert, hingegen wurde stets eine  $\text{CO}_2$ -Analyse durchgeführt. Die Luftmengen aus den Firnproben sind so gering, daß eine genaue Analyse mit unseren Mitteln schwierig ist.  $\text{CO}_2$  wurde gemessen, da dem Verhalten dieses Gases unser Hauptinteresse gilt. Die ungefähre Zusammensetzung der Luft (Mittel aus 3 Messungen) beträgt: 77,4% Stickstoff, 21,2% Sauerstoff, 1,4% Argon und 1,5% Kohlendioxyd. Betrachtet man den Verlauf des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes (Abb. 14 in (Stauffer 1981) genauer, fällt auf, daß er sehr schlecht mit dem Luftgehalt korreliert ist. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt ist in den obersten 5 m Firn gut doppelt so hoch und scheint auf einen relativ stabilen Gehalt von  $0,02\text{ ml/kg}$  Firn abzunehmen. Im Übergangsbereich von Firn zu Eis nimmt der  $\text{CO}_2$ -Gehalt wieder stark zu und ist großen Variationen unterworfen.

Nimmt man an, die im Eis enthaltene Luft sei eine Mischung aus ca.  $100\text{ ml/kg}$  Luft mit atmosphärischer Zusammensetzung und  $1,5\text{ ml/kg}$  schon im Firn eingeschlossener Luft mit oben angegebener Zusammensetzung, erwartet man für Argon einen leicht angereicherten Gehalt von rund 0,94% und für Sauerstoff einen Gehalt von 20,95%, der dem atmosphärischer Luft entspricht. Analysen der Luft von Eisproben von Byrd Station und von Camp Century, durchgeführt von Raynaud and Delmas (1977) ergeben für Argon innerhalb der Fehlergrenzen den erwarteten, leicht angereicherten Wert. Für Sauerstoff finden sie aber eine Abreicherung, nämlich für Camp Century 20,78% und für Byrd Station 20,70%. Die Abweichung ist gering, aber gemäß Autoren gerade noch signifikant. Falls sich die Abreicherung in weiteren Messungen bestätigen wird, wird es interessant sein die richtige Erklärung zu suchen. Im Firn von North Central ist Sauerstoff, verglichen mit atmosphärischer Luft, leicht angereichert. Für Camp Century wie für Byrd liegen keine Ergebnisse von Firnproben vor und es ist sicher gewagt, dafür einfach die Werte der Firnproben von North Central zu übernehmen; wie erwähnt ist es jedoch schwierig, sich einen Prozeß vorzustellen, der zu einer Abreicherung des Sauerstoffes in Schnee und Firn führt.

Für die Firnproben von North Central ist es nicht möglich, den totalen  $\text{CO}_2$ -Betrag in der Übergangzone Firn zu Eis, mit den beiden Beiträgen (in den Firnkörnern eingeschlossene Luft und Luft, die beim Übergang Firn – Eis eingeschlossen wird) zu erklären. Als dritter Beitrag kommt noch adsorbierte Luft in Frage. Eine Abschätzung der adsorbierten Luftmenge wurde in Abschnitt 3.4 angegeben. Für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  an Eis liegen aber erste Meßresultate vor (Klinger and Ocampo, 1978). Nach vorläufigen Ergebnissen kann der adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Gehalt wie folgt berechnet werden:

$$V_{\text{CO}_2} = 1,85 p_{\text{CO}_2} e^{-5653/T} \quad (1.1)$$

wobei  $V_{\text{CO}_2}$ : Volumen  $\text{CO}_2$  STP in  $\text{cm}^3$ , das pro  $\text{cm}^2$  Fläche Eis adsorbiert ist  
 $p_{\text{CO}_2}$ : Partialdruck von  $\text{CO}_2$  in Pa (Atmosphäre: 33,4 Pa)  
 T: Temperatur in K

Für 1 kg Firn mit einer geschätzten Oberfläche von ca.  $6 \text{ m}^2$  ergibt dies einen  $\text{CO}_2$ -Gehalt von rund  $0,002 \text{ cm}^3$ . Dies ist etwa ein Faktor 10 zu wenig, um beispielsweise den  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Firns von North Central in der Tiefe zwischen 60 und 75 m zu erklären. Die im Eis gemessene Abreicherung des Sauerstoffs wäre prinzipiell auch mit der Adsorption von Luft an den Porenwänden erklärbar. Stickstoff müßte dann bevorzugt adsorbiert werden und zwar in einem Überschuß von ca.  $0,6 \text{ cm}^3 \text{ kg}^{-1}$ . Dies ist rund das 2000fache Volumen, das aufgrund der Theorie der Adsorption im „liquid layer“ erwartet wird, ganz abgesehen davon, daß man erwartet, daß  $\text{O}_2$  im „liquid layer“ besser als  $\text{N}_2$  adsorbiert wird.

Bei Berücksichtigung der drei Prozesse, die zum Einschluß von Luft in Eis beitragen, kann somit die Abreicherung des Sauerstoffs und das zu starke Anwachsen des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes beim Übergang von Firn zu Eis nicht erklärt werden. Nicht berücksichtigt wurde eine mögliche Diffusion von Luft aus den Firnkörnern heraus. Die Messungen an den Firnproben von North Central sind nicht präzise genug, um einen Diffusionsverlust, zumindest einzelner Komponenten, auszuschließen. Eine theoretische Abschätzung ist nicht möglich, da die Diffusionskonstanten, weder für Luft noch für die einzelnen Komponenten der Luft, bekannt sind. Mit einer neuen Meßanordnung, die zur Zeit in Betrieb genommen wird, wird es dann möglich sein, Gasanalysen an Firnproben so präzise durchzuführen, daß diese Frage beantwortet werden kann.

### 1.3 LUFTZUSAMMENSETZUNG IN EIS, DAS DURCH SINTERN VON WASSERGESÄTTIGTEM FIRN ENTSTEHT

Die möglichen Vorgänge, die einzelne Luftkomponenten an beziehungsweise abreichern, sollen wieder am numerischen Beispiel von Abschnitt 3.4 (in Stauffer 1981) diskutiert werden: Firn der Dichte  $0,6 \text{ Mg m}^{-3}$  habe beim Eintauchen in Zone III einen Wassergehalt von  $0,32 \text{ Mg m}^{-3}$  und einen Luftgehalt von  $0,03 \text{ m}^3 \text{ (STP) m}^{-3}$ . Die Luft habe zu Beginn atmosphärische Zusammensetzung und  $Q \cdot v_y$  (Formel 3.23 in Stauffer 1981) betrage  $0,5 \text{ m}^4 \text{ a}^{-1}$ . Der effektivste Prozeß, der für Luftverluste aus dem Firn in Zone III verantwortlich ist, ist der Wegtransport mit dem in vertikaler Richtung durchfließenden Schmelzwasser. Der Wegtransport der einzelnen Gaskomponenten beträgt:

$$V_i = - \frac{V_i}{\sum_j V_j} L_i \rho_w \cdot g \cdot Q \cdot v_y \quad (1.2)$$

Wobei  $V_i$ : Teilvolumen der Komponente i

$L_i$ : Löslichkeit für die Komponente i

übrige Bezeichnungen wie in Formel 3.23 (in Stauffer 1981)

Die Zusammensetzung der Luft, die in den Blasen zurückbleibt, ist für verschiedene durchgeflossene Wassermengen in Tabelle 1.2 angegeben. Eine andere Möglichkeit des Verlustes ist die Diffusion von Luft durch die mit Wasser gefüllten Porenkanäle. In Tabelle 1.3 ist angegeben, wie sich die in den Luftblasen zurückbleibende Luft in Bezug auf Gehalt und Zusammensetzung ändert. Obwohl sich eine Firnprobe höchstens wenige Jahre in Zone III aufhält, wurde Tabelle 1.3 nach Formel 3.22 (in Stauffer 1981) bis zu 50 Jahren berechnet, um den Unterschied der Veränderung deutlicher zu machen. Insbesondere ist zu beachten, daß Sauerstoff bei diesem

Tabelle 1.2 Auswaschen von Luft aus wassergesättigtem Firn durch vertikal durchfließendes Wasser

Vertikal durchgeflossene Wassermenge (Mg m <sup>-2</sup> )	Totaler Luftgehalt (m <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	Ar (%)	CO <sub>2</sub> (%)
0	0,03000	78,09	20,95	0,93	0,03
0,25	0,02928	78,47	20,61	0,913	0,008
0,5	0,02858	78,83	20,27	0,892	0,002
1	0,02719	79,56	19,55	0,850	9,5 · 10 <sup>-5</sup>
5	0,02304	81,91	17,33	0,723	4,2 · 10 <sup>-9</sup>
10	0,01634	86,21	13,22	0,504	—

Tabelle 1.3: Diffusionsverluste von unter Wasser festgehaltenen Luftblasen. Aufgetragen ist die Menge und Zusammensetzung der zurückbleibenden Luft

Zeitspanne (Jahre)	Totaler zurückbleibender Luftgehalt (m <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	Ar (%)	CO <sub>2</sub> (%)
5	0,02921	78,65	20,41	0,92	0,012
10	0,02843	79,21	19,87	0,91	4,16 · 10 <sup>-3</sup>
20	0,02689	80,34	18,76	0,89	4,67 · 10 <sup>-4</sup>
30	0,02538	81,48	17,64	0,87	4,61 · 10 <sup>-5</sup>
40	0,02388	82,63	16,51	0,85	3,9 · 10 <sup>-6</sup>
50	0,02240	83,80	15,38	0,82	2,8 · 10 <sup>-7</sup>

Diffusionsprozeß bevorzugt abgereichert wird und das Verhältnis Ar/O<sub>2</sub> mit der Zeit anwächst.

Ein ähnlicher Effekt tritt übrigens ein, falls beim Auswaschprozeß das Wasser so schnell vorbeifließt, daß die Gase in den Blasen nicht Zeit haben, sich bis zum Lösungsgleichgewicht zu lösen. Die Komponenten mit höheren Diffusionskonstanten gehen schneller in Lösung und werden bevorzugt ausgewaschen.

## 2. VERÄNDERUNG DES LUFTGEHALTES, DER LUFTZUSAMMENSETZUNG, DER ANZAHL DER LUFTBLASEN UND DER BLASENFORM IM LAUFE DER ZEIT

### 2.1 VERÄNDERUNG DES LUFTGEHALTES UND DER LUFTZUSAMMENSETZUNG IN KALTEM EIS

Falls die Luft beim Übergang von Firn zu Eis in Blasen isoliert wird, kann sie diese Blasen nur durch Diffusion in das umliegende Eis verlassen. Die Diffusionskonstante von Luft in Eis ist unbekannt. Sie dürfte in der Größenordnung der Konstanten für Selbstdiffusion von H<sub>2</sub>O in Eis, ca. 2 · 10<sup>-15</sup> m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, liegen. Falls beispielsweise der totale Luftgehalt im Eis jahreszeitlich schwankt (Abb. 3), können diese Schwankungen näherungsweise in einer harmonischen Funktion der Tiefe  $y$  dargestellt werden:

$$V(y) = V_m + V' \sin(2\pi y/a) \quad (2.1)$$

Wobei  $V_m$ : Mittlerer Luftgehalt

$V'$ : Amplitude der Schwankung zur Zeit  $t = 0$

$a$ : Dicke der Eisschicht, die aus einer Jahresakkumulation gebildet wird.

Mit der Zeit wird die Amplitude der Schwankung  $V'$  infolge der Diffusion abnehmen. Falls  $a = 0,3$  m beträgt, verringert sich aber  $V'$  in 10.000 Jahren nur auf immer noch

76% und in 100.000 Jahren auf immer noch 6% des ursprünglichen Wertes. Die Dämpfung, selbst von möglichen jahreszeitlichen Schwankungen des Luftgehaltes, ist somit sehr gering. Neben der Möglichkeit der Diffusion von Luft aus den Blasen, muß auch die Möglichkeit des Wanderns ganzer Luftblasen bezüglich ihrer Umgebung, geprüft werden. Mögliche Ursachen wären beispielsweise der Auftrieb der Luftblase oder ein Temperaturgradient. Bewegungen infolge des Auftriebes können vernachlässigt werden. In einem Temperaturgradienten wandert eine Luftblase zur warmen Seite hin, da an der wärmeren Seite der Blase der Wasserdampfdruck etwas größer ist als an der kälteren Seite; Stehle (1967) und Shreve (1967) haben das Problem quantitativ untersucht. Nach Shreve beträgt die Wanderungsgeschwindigkeit für sphärische Blasen:

$$V_x = \left( \frac{\rho_E L_s}{3 \cdot \lambda_L} + \frac{2 \cdot \rho_E}{3 \cdot \alpha \cdot D_v} \right)^{-1} \frac{dT}{dx} \quad (2.2)$$

Wobei  $V_x$ : Geschwindigkeit der Blase

$\rho_E$ : Dichte von Eis

$L_s$ : Sublimationswärme

$\lambda_L$ : Thermische Leitfähigkeit Luft

$D_v$ : Diffusionskonstante von Wasserdampf in Luft

$\alpha$ : Koeffizient (Änderung der Dichte des Wasserdampfes zu Temperaturänderung)

Die Temperaturgradienten in den polaren Eisschildern sind gering. In Camp Century beträgt der Temperaturgradient in den untersten 400 m über Felsgrund rund  $0,018 \text{ deg m}^{-1}$  (Weertman, 1968 a). Die Distanz, die eine sphärische Blase in diesem Temperaturgradienten pro Jahr zurücklegt, beträgt rund  $1,7 \mu\text{m}$ .

Blasenreiches Eis wird bei gegebenen Spannungen stärker verzerrt als blasenarmes. Damit ist qualitativ die Möglichkeit gegeben, daß blasenreiches Eis, bedingt durch die größere Deformationswärme, etwas wärmer ist als blasenarmes. Da Blasen zudem zur wärmeren Seite hin wandern, ist prinzipiell die Möglichkeit einer positiven Rückkopplung gegeben. Auch bei extremen Scherspannungen und entsprechenden Scherbewegungen ist es kaum möglich, über längere Zeit einen Temperaturgradienten von mehr als  $0,01^\circ \text{ C m}^{-1}$  aufrechtzuerhalten. Bei diesem Gradienten sind aber die Wanderungsgeschwindigkeiten, wie oben gezeigt wurde, so klein, daß der Rückkopplungseffekt keine praktische Bedeutung hat. Schwankungen des Luftgehaltes mit einer Auflösung von nicht weniger als 0,3 m bleiben in kaltem Eis somit lange erhalten.

Die Komposition der eingeschlossenen Luft kann sich ändern, falls einzelne Gase der Luft mit anderen Einschlüssen chemisch reagieren. In Betracht fällt vor allem eine Anreicherung von Sauerstoff durch Oxydation organischer und anorganischer Einschlüsse oder ein Abbau durch Mikroorganismen (Scholander u. a., 1953). In zwei Proben von einem temperierten Alpengletscher wurde Methan und überraschend wenig  $\text{O}_2$  gefunden, so daß ein Abbau durch Mikroorganismen vermutet wird (Berner u. a., 1977 a). In polaren Eisproben hat man noch keinen Beweis für die Aktivität von Mikroorganismen gefunden. Was die Oxydation von Einschlüssen anbetrifft, ist ihre Konzentration im Zentrum der Eisschilder in der Größenordnung von einigen ppb. Pollen und organischen Zellen in der Größenordnung von ca.  $10^{-7} \text{ g/kg}$  Eis wurden in Eis von Camp Century gut erhalten und nicht oxydiert gefunden (Fredskild and Wagner, 1974). Ein Abbau von  $\text{O}_2$  durch chemische Reaktionen ist somit nicht auszuschließen, wird aber als sehr klein vermutet.

2.2 VERÄNDERUNG DES LUFTGEHALTES UND DER LUFTZUSAMMENSETZUNG  
 IN TEMPERIERTEM EIS

Luft einschließen in temperiertem Eis sind größeren Veränderungen unterworfen, da diese Einschlüsse mit dem Wasser, das durch das Venensystem des Gletschers fließt, in Wechselwirkung treten können (Nye und Frank, 1973; Lliboutry, 1971). Wasser, das von der Oberfläche her durch den Gletscher fließt, kommt, je tiefere Schichten es erreicht, mit Luftblasen von ständig größerem Gasdruck in Kontakt, da der Gasdruck in den Blasen ungefähr mit dem hydrostatischen Druck des Eises wächst. Deshalb löst dieses intergranulare Wasser desto mehr Luft, je tiefer es in den Gletscher eindringt. Das Partialvolumen der Komponente  $i$  ( $V_i$ ), das durch eine infinitesimale Menge Wasser ( $dm$ ) ausgewaschen wird, kann wie folgt berechnet werden (Berner u. a., 1977 a):

$$dV_i = -L_i \frac{V_i}{\sum_j V_j} \frac{dp}{dy} dm \quad (2.3)$$

Wobei  $L_i$ : Löslichkeit der Komponente  $i$  in Wasser von  $0^\circ\text{C}$

$p$ : Hydrostatischer Druck in Funktion der Tiefe  $dp/dy = \rho_E g$

$dm$ : Infinitesimale Wassermenge pro Flächeneinheit.

Neben dem von der Oberfläche in den Gletscher eindringenden Wasser spielt auch das im Gletscher durch Deformationswärme produzierte Schmelzwasser eine Rolle beim Auswaschen von Luft. An seinem Entstehungsort ist es praktisch gasfrei und löst aus seiner Umgebung Luft, umso mehr, je größer der Gasdruck in den Blasen ist. Das Teilvolumen der Komponente  $i$  ( $V_i$ ), das durch eine infinitesimale Menge Wasser ( $dm$ ), die durch Schmelzen von Eis entstand, in der unmittelbaren Umgebung gelöst und dann wegtransportiert wird, beträgt:

$$dV_i = -L_i \frac{V_i}{\sum_j V_j} p dm \quad (2.4)$$

Wobei  $dm$ : Infinitesimale Wassermenge pro Volumeneinheit.

Die Schmelzwassermenge, die in Funktion des Ortes und der Zeit produziert wird, muß anhand eines Fließmodells für einen gegebenen Gletscher berechnet werden. Solche Berechnungen wurden für den Griesgletscher durchgeführt (Berner u. a., 1977 b). Unter der Annahme, daß pro Jahr  $0,02$ – $0,04\text{ m}^3/\text{m}^2$  Wasser von der Oberfläche her in den Gletscher eindringen und durch ihn hindurchfließen und mit dem berechneten, durch Deformationswärme produzierten Schmelzwasser, erhält man mit Formeln 2.3 und 2.4 die Gasverluste in Funktion des Ortes, die gut mit gemessenen Werten übereinstimmen. Die Überprüfung dieser Auswaschmodelle ist deshalb schwierig, da der Luftgehalt und die Luftzusammensetzung in frisch gebildetem temperiertem Eis von Probe zu Probe stark streuen. Deshalb sind die Ausgangswerte einer Eisprobe, die untersucht wird, nicht genau bekannt. Die Modelle können somit nur anhand von Mittelwerten getestet werden. Diese Tests sind im Falle des Griesgletschers so, daß kein Anlaß besteht, die Modelle zu ändern oder zu verfeinern. Es soll aber doch auf eine prinzipielle Ungenauigkeit des Modells hingewiesen werden. Formel 2.3 und 2.4 setzen voraus, daß die Luftblasen in der Tiefe  $y$  mit dem intergranularen Wasser in dieser Tiefe im Lösungsgleichgewicht sind. In der Tiefe  $y$  berühren aber nur ein Teil der Blasen wassergefüllte Porenkanäle. Die andern Blasen befinden sich vollständig innerhalb eines Kristalls oder haben nur

Kontakt mit einer Kristalltrennfläche, aber nicht mit einer Vene. Erschwerend kommt noch dazu, daß die Blase, sobald sie einen Porenkanal schneidet, den Wasserfluß durch diesen Kanal blockiert (Lliboutry, 1971). Die Luft kann somit nur über Diffusion durch das Eis, durch die Grenzflächenschicht zwischen zwei Kristallen oder durch die mit Wasser gefüllten Porenkanäle, mit dem intergranularen Wasser in Wechselwirkung treten. Die Diffusionskonstante von Luft in Eis ist schätzungsweise  $10^6$  mal kleiner als die von Luft in Wasser. Obwohl der freie Wassergehalt in den Porenkanälen meist unter 1% liegt, ist somit die Diffusion durch die Porenkanäle der dominante Prozeß. Der Gasverlust einer einzelnen Blase ist damit nicht ein kontinuierlicher Prozeß, sondern findet nur statt, wenn die Blase eine wassergefüllte Pore berührt. Beim Zusammentreffen einer Blase und eines Porenkanals geht die Lösung der Gase langsam durch Diffusion durch einen sehr dünnen wassergefüllten Kanal vor sich. Es ist möglich, daß es während dem Zusammentreffen der Blase mit der Vene gar nicht bis zum Lösungsgleichgewicht mit dem Wasser der Umgebung kommt. In diesem Fall hat die Diffusionskonstante der Luftkomponenten einen Einfluß auf deren Abreicherung. Insbesondere wird Sauerstoff im Vergleich zu den andern Komponenten stärker abgereichert, ähnlich wie das in Tabelle 1.3 dargestellt ist.

### 2.3 VERÄNDERUNGEN DER BLASENGRÖSSE, BLASENFORM UND BLASENDICHTE IN KALTEM EIS

Nachdem die Luft beim Übergang von Firn zu Eis in Blasen isoliert wird, entspricht der Druck zunächst dem Atmosphärendruck, während der hydrostatische Druck im Eis schon einige  $10^5$  Pa beträgt. Mit der Zeit werden die Blasen langsam komprimiert, und der Druck in den Blasen nähert sich dem hydrostatischen Druck des Eises an. Das Sintermodell von Wilkinson and Ashby (1975) gibt eine quantitative Erklärung für diesen Vorgang. Gow gibt als Faustregel an (Gow, 1968), daß der Druck in den Blasen bis 200 m Tiefe rund  $4 \cdot 10^5$  Pa kleiner sei als der hydrostatische Druck des Eises, unterhalb dieser Tiefe, noch rund  $10^5$  Pa kleiner.

Im Eiskern von Byrd Station ( $79^\circ 59' S$ ,  $120^\circ 01' W$ ) wurde beobachtet, daß die Blasen unterhalb einer Tiefe von rund 800 m plötzlich stärker schrumpfen, als durch die Zunahme des hydrostatischen Druckes zu erwarten wäre. In einer Tiefe von 1100 m verschwinden die Blasen ganz oder sind zumindest unter dem Mikroskop nicht mehr sichtbar (Gow und Williamson, 1975). Es gibt einige Argumente dagegen, daß die Blasen in kleine submikroskopische Blasen aufgeteilt werden (Gow und Williamson, 1975). Es kann somit angenommen werden, daß die Luft auf molekularer Basis im Eis in Lösung geht. Miller (1969) vermutet, daß die Moleküle der Luft mit den Wassermolekülen des Eises Klathrate bilden. Klathrate können erst gebildet werden, wenn der Druck in den Blasen größer wird als der Dissoziationsdruck der Klathrate bei der entsprechenden Temperatur. Dieser Druck ist nach Miller für Byrd Station in einer Tiefe von rund 800 m erreicht. Jones und Johari (1977) hegen Zweifel, ob die Klathratbildung eine notwendige Bedingung für das Verschwinden der Blasen ist. Sie beobachteten das Schrumpfen von Blasen in einer Druckkammer und kommen zum Schluß, daß Luft in die Eisstruktur hineindiffundiert und Blasen schrumpfen läßt, bei Drucken, bei denen Klathratbildung noch nicht möglich ist. Die Experimente wurden alle bei Drucken über 7,5 MPa durchgeführt. Wenn nun Luftmoleküle ins Eis hineindiffundieren (auch für die Klathratbildung müssen die Moleküle  $0,1 - 1 \mu m$  ins Eis hineindiffundieren), stellt sich die Frage, ob sie dies nach dem Fick'schen Gesetz tun, oder ob eine Art Schwellenwert für den Gasdruck besteht. Bei der Diffusion von Luft in die Eisstruktur wäre zu erwarten, daß einige Komponenten

bevorzugt diffundieren und in den Blasen abgereichert werden. Dadurch würde sich die Gaszusammensetzung in den Luftblasen in dieser Zone des Schrumpfens ändern. Unmittelbar nach dem Einschluß beim Übergang von Firn zu Eis haben die Luftblasen komplizierte Formen. Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung nehmen die Blasen mit der Zeit Kugelgestalt an. Nach Gow und Williamson (1975) erreichen die Blasen im Bohrkern von Byrd in einer Tiefe von 125 m praktisch Kugelgestalt. Sie behalten ihre sphärische Form bei, bis sie zwischen 800 m und 1100 m allmählich verschwinden. Wird Eis stark verzerrt, dann werden auch die im Eis eingeschlossenen Luftblasen verzerrt. Eine sphärische Luftblase wird sich in ein Ellipsoid verformen. Für die folgenden Überlegungen soll vereinfachend angenommen werden, daß sie sich in ein Rotationsellipsoid verforme. Hört die Scherbewegung auf, formt sich die längliche Blase unter dem Einfluß der Oberflächenspannung langsam wieder zu einer sphärischen Blase zurück. Hier soll nun nicht diskutiert werden, wie sich eine Blase bei gegebener Scherbewegung verformt, sondern wie, und vor allem wie schnell, sie sich anschließend wieder der Kugelgestalt nähert. Gestützt auf die Erfahrungen für das Sintern zweier Kugeln im Anfangsstadium, wird angenommen, daß der Materialtransport für die Rückformung über die Dampfphase erfolgt. Der Materialtransport wird implizite angegeben Formel 3.11 (in Stauffer 1981). Hier wird die Gleichung in folgender Form verwendet (Hobbs, 1974, p. 402).

$$\frac{dV}{dt} = A \delta^3 D_W \frac{p_0 \sigma_{vs} \delta^3}{(kT)^2 \cdot \rho' \cdot \rho} \quad (2.5)$$

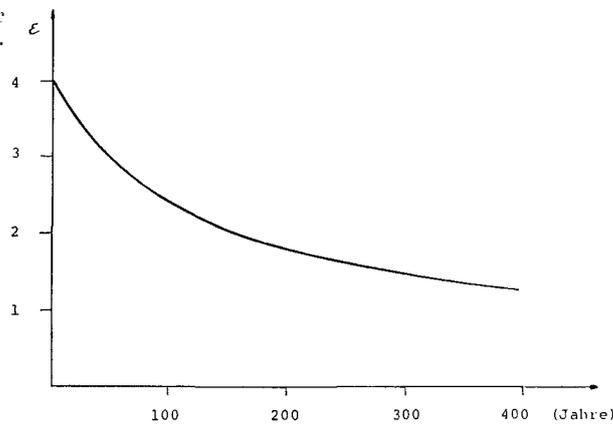
Wobei  $dV/dt$ : Materialtransport pro Zeiteinheit

- A: Typische Oberfläche (halbe Oberfläche der Blase)
- $\delta$ : Mittlerer Abstand der Wassermoleküle im Eis
- $D_W$ : Diffusionskonstante von Wasserdampf in Luft
- $p_0$ : Wasserdampfdruck über ebener Eisoberfläche
- k: Boltzmannkonstante
- T: Temperatur in K
- $\rho'$ : Mittlere Distanz, über die Wasserdampf zu transportieren ist
- $\rho$ : Mittlerer Krümmungsradius.

Bei der Rückformung gehe das Rotationsellipsoid mit der großen Halbachse  $a$  und den kleinen Halbachsen  $b$  ( $a = \epsilon \cdot b$ ) in eine Kugel mit dem Radius  $r$  über. Das Eisvolumen, das bei dieser Rückformung zu transportieren ist, beträgt in erster Näherung:

$$V = 1,25 b^3 (\epsilon - 1)$$

Für die Lösung von Gleichung 2.5 müssen einige Annahmen und Näherungen gemacht werden. Als typische „verdampfende“ Oberfläche wurde  $2\pi r^2$  gewählt. Die Oberfläche ändert sich mit der Zeit. Unsere Wahl liegt an der unteren Grenze. Die mittlere Transportlänge  $\rho'$  wird mit  $r$  angenähert. In Wirklichkeit ist die Transportlänge im Zeitmittel etwas größer (zwischen  $r$  und  $\sqrt{ab}$ ). In Abb. 1 ist aufgetragen, wie sich das Halbachsenverhältnis mit der Zeit ändert, falls  $r = 1$  mm und der Luftdruck in der Blase  $10^5$  Pa betragen. Bei extremen Verzerrungen können so lange Blasen entstehen, daß sie anstatt sich zurückzubilden, sich in zwei oder mehrere kleine Blasen teilen. Die untere Grenze für diese Möglichkeit ist gegeben, wenn die Oberfläche des länglichen Rotationsellipsoids größer wird als die Oberfläche von zwei sphärischen Blasen mit je dem halben Volumen. Diese Bedingung ist bei einem Halb-

Abb. 1: Rückbildung länglicher Luftblasen in Eis von  $-20^{\circ}\text{C}$ .

achsenverhältnis von  $\epsilon \geq 2$  gegeben. Bei dieser unteren Grenze ist aber die Wahrscheinlichkeit einer Einschnürung in der Mitte und einer Aufteilung in zwei Blasen sehr klein. Aufgrund nur weniger Beobachtungen vermuten wir, daß die Wahrscheinlichkeit erheblich wird, falls  $\epsilon \geq 4$  wird.

Gow (1975) stellt in den Eiskernen von Byrd Station fest, daß die Blasen in ihrer räumlichen Verteilung nicht von Korngrenzflächen beeinflusst sind. Die Blasendichte bleibt auch in den oberen 600 m konstant, obwohl die Kristalle bis in diese Tiefe auf das ca. 10fache Volumen anwachsen. Es scheint, daß Korngrenzflächen durch Blasen hindurchwandern, ohne diese zu verschieben und ohne von ihnen aufgehalten zu werden. Dies ist nicht selbstverständlich und für verschiedene Materialien durchaus nicht der Fall (Coble, 1961). Falls eine Korngrenzfläche auf eine Blase trifft, verringert sich die Korngrenzfläche, dafür vergrößert sich die freie Oberfläche, sofern das Volumen der Blase konstant bleibt. In Abb. 2 ist das Wandern einer Korngrenzfläche schematisch in 5 Stadien dargestellt.

Die Summe aus Oberflächenenergie und Korngrenzenergie ist für die Stadien a, c und e die gleiche, für Stadium b und d aber etwas kleiner. Obwohl der Energiezustand günstiger ist, handelt es sich nicht um einen Gleichgewichtszustand, da die mittlere Krümmung nicht überall die gleiche ist und der Winkel zwischen freien Oberflächen und Korngrenzflächen nicht dem „dihedral angle“ entspricht. Dies ist wohl mit ein Grund, daß die Korngrenzfläche die Blase nicht in der Form b vor sich herschiebt. Allerdings erscheint es gemäß obigen Überlegungen fraglich, ob die wandernden Grenzflächen überhaupt keinen Einfluß auf die Position der Luftblasen haben, und ob die einzige Möglichkeit für die Vereinigung von zwei Blasen eine starke Verzerrung des Eises ist, wie das Weertman (1968 b) postuliert.

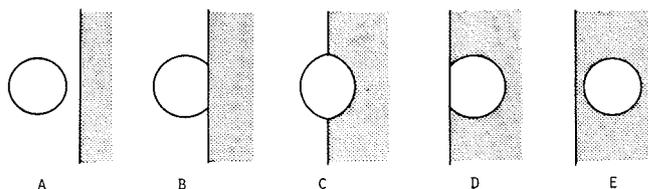


Abb. 2: Wandern einer Korngrenzfläche von rechts nach links, durch eine Luftblase hindurch.

## 3. ANWENDUNGSBEISPIELE

3.1 AUSKUNFT ÜBER DIE MÄCHTIGKEIT VON EISSCHILDERN IN FRÜHEREN ZEITEN  
DURCH MESSUNG DES LUFTGEHALTES ALTER EISPROBEN

In Stauffer (1981) ist aus Tabelle 3.4 ersichtlich, daß die nach Formel 3.19 unter Vernachlässigung von  $V''$  berechneten Dichten des Firms bei Porenabschluß,  $\rho'$ , für fünf Stationen der Arktis und Antarktis praktisch übereinstimmen. Raynaud und Lorius (1973) nehmen gestützt auf diese Messungen an, daß  $\rho'$  allgemein für Eis, das durch Sintern von trockenem Firn entsteht, konstant ist. Bei Vernachlässigung von  $V''$  (Formel 3.19 in Stauffer 1981) erlaubt diese Annahme aus Messungen des totalen Luftgehaltes alter Eisproben, das Verhältnis Luftdruck zu Temperatur ( $p'/T'$ ) zur Zeit und am Ort der Eisbildung zu berechnen.

$$\frac{p'}{T'} = \frac{V(\text{STP}) p^*}{\left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho_E}\right) T^*} \quad (3.1)$$

Meist läßt sich  $T'$  durch Isotopenmessungen abschätzen. Damit kann  $p'$  berechnet werden. In den untersuchten Eiskernen nimmt  $V$  mit der Tiefe ab. Diese Abnahme von  $V$  und damit von  $p'$  am Ort der Eisbildung ist verständlich, da Eis aus größerer Tiefe in höheren Lagen gebildet wurde. Im Fall von Camp Century (Raynaud and Lorius, 1977) ergeben die Berechnungen für Eis aus Tiefen über 1050 m, das während der letzten Eiszeit gebildet wurde, einen Höhenunterschied von 1200 m. Camp Century liegt auf 1886 m ü. M. Aufgrund der heutigen Oberflächengeschwindigkeit können die Fließlinien für das Eis dieser Tiefe berechnet werden. Nach diesen Berechnungen liegt das Einzugsgebiet heute nur 600 m höher als Camp Century. Der Unterschied zwischen „gemessenem“ und geschätztem Höhenunterschied läßt vermuten, daß die Eismächtigkeit im Einzugsgebiet zur Zeit der letzten Eiszeit ca. 600 m größer war.

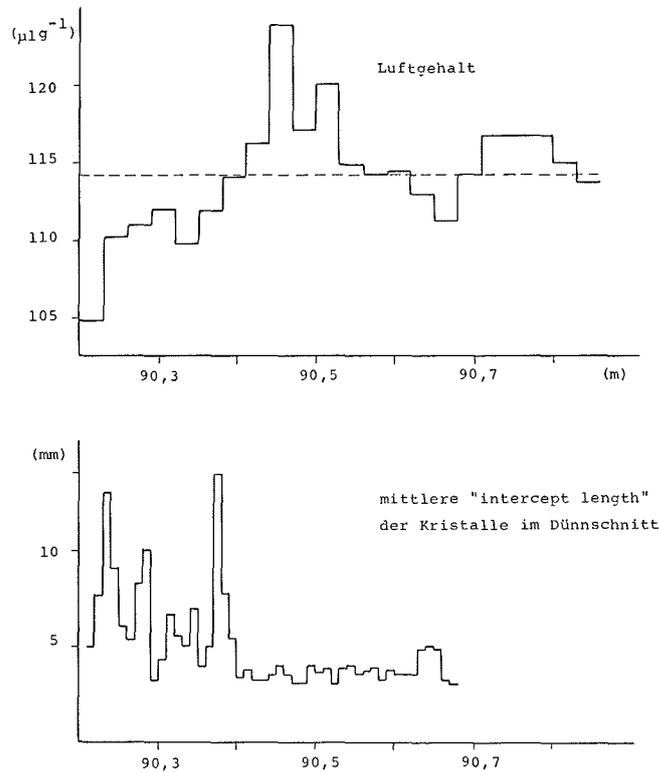
Die ganze Berechnung und Interpretation basiert auf der durch einige Messungen gestützten Vermutung, daß  $\rho'$  beim Übergang von Firn zu Eis konstant ist. Raynaud (1977) und Raynaud and Lebel (1979) haben diese Vermutung erhärtet, indem sie Proben von mehreren Orten aus verschiedenen klimatischen Zonen analysierten. Bei diesen Messungen stellte sich heraus, daß die Porosität und das Porenvolumen beim Übergang von Firn zu Eis die Bedingung der Konstanz noch besser erfüllen als die Dichte  $\rho'$ . Die drei Größen Dichte ( $\rho'$ ), Porosität ( $P_c$ ) und Porenvolumen ( $V_c$ ) sind wie folgt miteinander verknüpft:

$$V_c = \frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho_E}; \quad P_c = \frac{\rho_E - \rho'}{\rho_E}$$

Da die Dichte von Eis  $\rho_E$  mit sinkender Temperatur steigt, kann nur eine der Größen konstant sein. Zuerst wurde die Dichte  $\rho'$  (Raynaud and Lorius, 1973), später die Porosität  $P_c$  (Raynaud and Lorius, 1977), und schließlich das Porenvolumen  $V_c$  (Raynaud and Lebel, 1979) als konstant postuliert. Der Unterschied zwischen Porosität und Porenvolumen ist klein und fällt praktisch nicht ins Gewicht. Unter der Annahme einer konstanten, von der Temperatur unabhängigen Firndichte  $\rho'$  von  $0,821 \text{ Mg m}^{-3}$  würde aber  $V_c$  bei  $-30^\circ \text{ C}$   $0,130 \text{ m}^3 \text{ Mg}^{-1}$ , bei  $-60^\circ \text{ C}$  jedoch wegen der höheren Eisdichte  $0,134 \text{ m}^3 \text{ Mg}^{-1}$  betragen.

Zu dieser Unsicherheit, welche Größe nun konstant ist, kommt hinzu, daß für einen Ort nur der Mittelwert aus mehreren Messungen dem postulierten konstanten Wert

Abb. 3: Luftgehalt und mittlere Kristallgröße von Eisproben von Camp Century aus 90,2 m bis 90,9 m Tiefe.



entspricht, Einzelmessungen aber bis zu 5% von diesem Wert abweichen können. In Abb. 3 sind die Resultate des totalen Luftgehaltes und der mittleren Kristallgröße von Eisproben aus einem Eiskern von 0,7 m Länge von Camp Century aufgetragen (Berner u. a., 1979). Die Schwankungen des Luftgehaltes scheinen systematisch zu sein und einen jahreszeitlichen Gang aufzuweisen. Gleiche Messungen hat Lebel (1979) an Eiskernen von Dome Summit ( $66^{\circ} 17' \text{ S}$ ,  $110^{\circ} 32' \text{ E}$ ) mit einer Jahrestemperatur von  $-22^{\circ} \text{ C}$  und von Station D - 10 ( $66^{\circ} 40' \text{ S}$ ,  $140^{\circ} 01' \text{ E}$ ) mit einer Jahrestemperatur von  $-14^{\circ} \text{ C}$  durchgeführt. Analoge Messungen an Eiskernen von Orten mit viel tieferen Jahrestemperaturen fehlen. Lebel gibt lediglich an, daß im Fall von Dome-C mit einer mittleren Jahrestemperatur von  $-53^{\circ} \text{ C}$  die Resultate des Luftgehaltes an 6 Proben desselben 0,2 m langen Eiskernes sehr homogen sind. Die geschätzte mittlere Jahresschicht beträgt aber 3,5 cm und Lebel hat Proben von ca. 3,5 cm Länge verwendet.

Welches ist nun die Ursache für die jahreszeitliche Schwankung des Porenvolumens beim Übergang von Firn zu Eis? Lebel weist darauf hin, daß Winterschnee dichter ist als Sommerschnee und daß diese Dichteunterschiede bis tief in die Firnschichten erhalten bleiben (Langway, 1970). Falls der Porenabschluß aus irgendwelchen Gründen genau in einer bestimmten Tiefe stattfinden würde, würde in der Sommerschicht mehr Luft eingeschlossen als in der Winterschicht. Experimentell ergibt sich aber im Fall von North Central (Abb. 14 in Stauffer 1981), daß der Porenab-

schluß nicht abrupt bei einer bestimmten Tiefe, sondern kontinuierlich über einen Tiefenabschnitt von 15 m erfolgt.

Bei Stauffer (1981) wurde in Abschnitt 3.2.5 aufgrund der Modellvorstellungen postuliert, daß entweder die Kristallgröße oder „discontinuous crystal growth“ für die jahreszeitlichen Schwankungen verantwortlich seien. In beiden Fällen könnten Verunreinigungen in gelöster Form oder als Staub die primäre Ursache sein. Staub und lösliche Verunreinigungen weisen jahreszeitliche Schwankungen auf (Hammer, 1977; Langway u. a., 1977), ähnlich wie die Verhältnisse der stabilen Isotope. Damit ist eine gewisse eher zufällige Korrelation des Luftgehalts mit Schwankungen von Isotopenverhältnissen nicht verwunderlich, auch wenn der Luftgehalt nicht von der Niederschlagstemperatur abhängt. Obwohl somit anzunehmen ist, daß die Schwankungen verschiedene Ursachen haben, verallgemeinern Raynaud und Lebel (1979) die an einigen Beispielen gefundene Korrelation und postulieren, daß das Porenvolumen  $V_c$  wie folgt von der Firntemperatur  $T$  abhängt:

$$V_c \text{ (cm}^3\text{/g)} = 7,4 \cdot 10^{-4} T(\text{K}) - 0,057$$

Uns scheint diese Verallgemeinerung aufgrund der vorliegenden Ergebnisse nicht gerechtfertigt zu sein. Sie hat übrigens zur Folge, daß der berechnete Höhenunterschied für das Einzugsgebiet des Eises von Camp Century, das während der letzten Eiszeit gebildet wurde, ändert. Dieser Höhenunterschied, der 1977 (Raynaud, 1977) mit 1500 m und (Raynaud und Lorius, 1977) mit 1200 m angegeben wurde, beträgt mit dieser Korrektur noch 800–900 m (Raynaud und Lebel, 1979). Von diesem Höhenunterschied sind ca. 600 m aufgrund der heutigen rheologischen Verhältnisse erklärbar, so daß die Mächtigkeit der Eisdecke in diesem Gebiet nicht wie bis anhin geschätzt 600 bis 900 m, sondern nur 200 bis 300 m größer war. Gemäß obigen Bemerkungen ist es ungewiß, ob dies der Wirklichkeit entspricht. Es soll hier keineswegs Kritik geübt oder die Nützlichkeit der besprochenen Messungen in Frage gestellt werden. Raynaud, Lorius und Lebel kommt ein unschätzbare Verdienst zu, sowohl für die originelle Idee, wie auch für die zahlreichen sorgfältigen Messungen. Das Beispiel soll nur darauf hinweisen, wie wichtig es ist, die Ursache für eine Gegebenheit, wie die Konstanz einer Meßgröße oder die Korrelation zweier Meßgrößen, zu suchen und quantitativ zu erarbeiten. Die Anwendung von Gesetzen, die auf der Übereinstimmung oder der guten Korrelation einiger Meßresultate gefunden werden, kann nur zu Hypothesen, nie aber zu endgültigen Schlüssen führen.

### 3.2. DIE ZUSAMMENSETZUNG DER ATMOSPHERE FRÜHERER ZEITEN, BESTIMMT AUFGRUND VON ANALYSEN DER LUFTZUSAMMENSETZUNG ALTER EISPROBEN

Für diese Anwendung kommen nur Eisproben in Frage, die durch Sintern von trockenem Firn entstanden sind. Nach Abschnitt 1.2 und 2.3 ergibt sich der Gehalt einer Komponente  $i$ , die gasförmig in atmosphärischer Luft enthalten ist, aus folgenden Beiträgen

- $V_{11}$ : Anteil der mit der atmosphärischen Luft beim Übergang von Firn zu Eis in letzteres eingeschlossen wird.
- $V_{12}$ : Anteil der bei der Bildung des festen Niederschlags in die Schneekörner eingeschlossen wird, falls er bis zum Übergang Firn–Eis eingeschlossen bleibt.
- $V_{13}$ : Anteil der an der Oberfläche der Schnee- und Firnkörner adsorbiert wird.
- $V_{14}$ : Allfällige Produktion oder Abreicherung der Komponente  $i$  im Eis durch chemische Reaktionen.

Der Anteil  $V_{11}$  wird in den meisten Fällen der Hauptbeitrag sein. Die eingeschlossene Luft hat die gleiche Zusammensetzung wie die atmosphärische Luft im Porenvolumen des Firns in dieser Tiefe. Ein Unterschied zur Zusammensetzung atmosphärischer Luft an der Oberfläche ist sicher klein und kommt allenfalls durch einen Chromatographieeffekt des Firns zustande (Abschnitt 1.2). Ein solcher Effekt ist sehr schwierig zu erfassen. Die Luft wird durch Schwankungen des Luftdruckes und durch Winde durch den Firn gepumpt, strömt aber nicht zwangsweise durch diesen, wie durch eine Chromatographiesäule. Raynaud and Delmas (1977) haben aus Schächten Firnproben vakuumdicht verpackt und im Labor die Zusammensetzung der im Porenvolumen enthaltenen Luft gemessen. Sie fanden eine sehr geringe Anreicherung an  $O_2$  und Ar und einen  $CO_2$ -Gehalt, der auf die Hälfte abgereichert ist. Bucher (1971) analysierte Luft, die aus Firn von Byrd Station aus 26 m und 38 m Tiefe abgepumpt wurde. Bei der abgepumpten Luft findet man in den ersten 300 l Luft eine Abreicherung des  $CO_2$ -Gehaltes. Bei weiterem Pumpen nähert sich aber die Zusammensetzung der Luft derjenigen der Atmosphäre an. Beide Ergebnisse sind vorläufig und lösen das Problem nicht.

Der Anteil  $V_{12}$  kann sehr bedeutend sein. Er kann experimentell erfaßt werden, indem der Gehalt der Komponente  $i$  in Firnproben verschiedener Tiefe gemessen wird. Der Anteil  $V_{13}$  ist wesentlich schwieriger quantitativ zu erfassen. Adsorptionsmessungen an künstlichem Schnee bei hohen Partialdrucken können nicht auf natürlichen Firn und kleine Partialdrucke extrapoliert werden. Klinger hat erste Messungen der Adsorption von  $CO_2$  an natürlichen Firnproben bei kleinen Partialdrucken vorgenommen. Wenn keine Messungen vorliegen, muß das adsorbierte Volumen  $V_{13}$  abgeschätzt werden. Die geschätzte Oberfläche des Firns mal die Dicke des „liquid like layer“ ergibt eine bestimmte Materialmenge. Die adsorbierte Gasmenge sollte derjenigen entsprechen, die in der entsprechenden Wassermenge der entsprechenden Temperatur löslich ist. Die so abgeschätzte adsorbierte Menge  $CO_2$  ist allerdings ca. 100mal kleiner, als die von Klinger angegebenen Werte, was die große Unsicherheit dieser Schätzungen beweist.

Der Anteil  $V_{14}$  kann positiv oder negativ sein. Mögliche chemische Reaktionen müssen, je nach Komponente, in Betracht gezogen werden. Wird eine Komponente durch einen langsamen chemischen Prozeß an- oder abgereichert, muß das an einem monotonen Trend feststellbar sein, wenn Proben verschiedenen Alters gemessen werden.

Robbins und Mitarbeiter (1973) haben den  $CO$ - und  $CH_4$ -Gehalt in Eisproben von Camp Century und Byrd Station untersucht, mit dem Ziel, einen allfälligen Anstieg des  $CO$  in der Atmosphäre während der letzten Jahrhunderte zu bestimmen. Die aus den Eisproben extrahierte Luft enthielt im Mittel 0,27 ppm  $CO$  und 0,56 ppm  $CH_4$ . Der Gehalt in der heutigen Atmosphäre in polaren Gebieten beträgt 0,1 ppm  $CO$  und 1,5 ppm  $CH_4$ . Somit ist in den Eisproben das  $CO$  angereichert und das  $CH_4$  abgereichert. Die Autoren postulieren, daß dieser Effekt durch die Oxydation von Methan zu  $CO$  und  $CO_2$  zu erklären ist. Von den 1,5 ppm Methan würden 0,2 ppm zu  $CO$  und 0,7 ppm zu  $CO_2$  oxydiert. Erstaunlich ist, daß die An- beziehungsweise Abreicherung schon in sehr jungen Eisproben aus 70 m Tiefe in gleichem Maße erfolgt ist, wie in 2000jährigen Eisproben. Die Einzelresultate der  $CO$ -Messungen schwanken zwischen 0,15 und 0,45 ppm, die  $CH_4$ -Resultate zwischen 0,15 und 0,7 ppm. Die Resultate weisen keinen eindeutigen Trend mit zunehmendem Alter auf. Die Information, die diese Analysen ergaben, ist somit bescheiden. Sie könnte verbessert werden, wenn zusätzlich  $CO$ - und  $CH_4$ -Gehalt von Schnee- und Firnproben

untersucht würden. Falls chemische Reaktionen im Eis in dieser Größenordnung und in der relativ kurzen Zeit ablaufen, sollten sie im Labor unter kontrollierten Verhältnissen durchgeführt und verifiziert werden können, so daß für  $V_{14}$  quantitative Werte erhalten werden.

Besonderes Interesse verdient die Entwicklung des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes der Atmosphäre während der letzten Jahrtausende und seit Beginn der intensiven Landnutzung und Industrialisierung. Es sollte möglich sein, durch Analyse des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes von Eisproben verschiedenen Alters den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre in früheren Zeiten zu bestimmen. Die Ergebnisse solcher Messungen werden in anderen Arbeiten unseres Labors diskutiert (Berner u. a., 1979; Oeschger u. a., 1980). Hier soll nur die Methodik des Vorgehens erläutert werden. Messungen des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes von natürlichem Eis zeigen, daß neben dem  $\text{CO}_2$  das mit der Luft in die Blasen eingeschlossen wird ( $V_{11}$ ), auch noch andere Anteile von Bedeutung sind (Stauffer and Berner 1978). Durch Messungen des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes an Firnproben Abb. 14 in Stauffer (1981) kann der Beitrag  $V_{12}$  für  $\text{CO}_2$  und für Firn der Temperatur  $-31,7^\circ\text{C}$  abgeschätzt werden. Der Anteil ist von der gleichen Größenordnung wie derjenige, der mit der Luft beim Übergang von Firn zu Eis eingeschlossen wird. Der Anteil, der an den Porenoberflächen adsorbiert ist ( $V_{13}$ ), kann nach der von Klinger angegebenen Formel 4.1 abgeschätzt werden. Nach dieser Abschätzung ist der Beitrag sehr klein. Damit sollte beim allmählichen Einschluß der Luft in Blasen im Bereich zwischen 55 m und 70 m Tiefe der  $\text{CO}_2$ -Gehalt linear mit der eingeschlossenen Luftmenge ansteigen. Der Proportionalitätsfaktor würde dann dem Gehalt von  $\text{CO}_2$  in der Porenluft in dieser Firntiefe entsprechen. Die Messungen von North Central ergeben, daß der  $\text{CO}_2$ -Gehalt nicht proportional mit dem Luftgehalt steigt. Die Proben aus der Übergangszone, die erst einen Teil der Luft eingeschlossen haben, weisen einen höheren  $\text{CO}_2$ -Gehalt auf als Eisproben aus größerer Tiefe. Die Ursache für diesen Effekt, sofern er sich durch Nachmessungen bestätigen läßt, muß noch gesucht werden. Eine Produktion von  $\text{CO}_2$  durch Oxydation von organischem Material in Eis ist unwahrscheinlich (Abschnitt 2.1). Auch die Umwandlung von Karbonaten und Bikarbonaten im Eis ist unwahrscheinlich. Diese Verbindungen können aber  $\text{CO}_2$  produzieren, während die Luft aus der geschmolzenen Probe extrahiert wird (Schwander, 1980). Zusammenfassend weiß man folgendes über das Verhalten des  $\text{CO}_2$ :

- $V_{\text{CO}_21}$ : liefert einen Hauptbeitrag. Es ist nicht bekannt, ob der  $\text{CO}_2$ -Gehalt in der Porenluft des Firns genau gleich wie der atmosphärische  $\text{CO}_2$ -Gehalt ist.
- $V_{\text{CO}_22}$ : liefert einen Beitrag in der gleichen Größenordnung wie  $V_{\text{CO}_21}$ . Für einen gegebenen Ort scheint dieser Beitrag relativ konstant zu sein.
- $V_{\text{CO}_23}$ : dieser Beitrag ist nach ersten Messungen von Klinger klein.
- $V_{\text{CO}_24}$ : dieser Beitrag ist für Proben aus den zentralen Gebieten der großen Eisschilder klein, mangels geeigneter Reaktionspartner. Eine quantitative Abschätzung wird möglich sein, wenn am extrahierten  $\text{CO}_2$  Isotopenanalysen durchgeführt werden können.

Das Problem, aus Messungen des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes von Eisproben den  $\text{CO}_2$ -Gehalt der Atmosphäre zu früheren Zeiten zu bestimmen, ist noch nicht gelöst. Der hier eingeschlagene Weg dürfte aber auch für die Untersuchung anderer Komponenten der Atmosphäre wegweisend sein.

Die Komponenten  $V_{12}$ ,  $V_{13}$  und  $V_{14}$  sind möglicherweise nicht in den Luftblasen, sondern in der Struktur des Eises enthalten. Da nur der Beitrag  $V_{11}$  interessiert, liegt es auf der Hand zu versuchen, die Luft aus den Luftblasen zu extrahieren, ohne

das Eis zu schmelzen. Die Luftblasen können zumindest teilweise geöffnet werden, indem man Eisproben im Vakuum zerkleinert. Diese Technik hat den zusätzlichen Vorteil, daß chemische Reaktionen mit dem Schmelzwasser während der Extraktion ausgeschlossen werden.

Leider hat aber diese Trockenextraktionstechnik auch wesentliche prinzipielle Nachteile:

- Durch die Zerkleinerung vergrößert sich die Eisoberfläche. Einzelne Gaskomponenten können teilweise durch Adsorption an dieser Oberfläche verlorengehen.
- In großen Tiefen ist ein Teil der Luft aus den Blasen in die Eisstruktur hincindiffundiert (Abschnitt 2.1), der mit dieser Technik nicht extrahiert wird.
- Falls ein Teil der Luft, beispielsweise die in den Firnkörnern eingeschlossene, in Mikroblasen vorhanden ist, hängt die Zusammensetzung der extrahierten Probe vom Grad der Zerkleinerung ab.

Die Trockenextraktion kann deshalb nicht eine Alternative zur vollständigen Extraktion einer Komponente aus der geschmolzenen Probe sein. Es ist jedoch eine wertvolle Ergänzung.

Da nun alle möglichen Schwierigkeiten und Einwände aufgeführt wurden, die auftreten können und die eventuell zu einer kleinen Verfälschung des Resultates führen, mag es den Anschein erwecken, als eigne sich Eis gar nicht so sehr, die Zusammensetzung der Atmosphäre zu früheren Zeiten zu erforschen. „Er hoffe, doch noch einmal einen richtigen mit Luft gefüllten Behälter aus dem Mittelalter zu finden, beispielsweise ein altes Kanonenrohr, das mit der Öffnung nach unten im Lehm stecke“, erklärte ein enttäuschter Zuhörer nach ähnlichen Ausführungen. Wahrscheinlich wäre die Enttäuschung noch größer, nachdem das Kanonenrohr gefunden würde. Diffusionsverluste, Wechselwirkung mit der Bodenfeuchtigkeit und die Adsorption an der rostigen Wandung müßten berücksichtigt werden. Kaltes Eis ist ein äußerst sauberer und idealer Behälter für die Lagerung von Luftproben. Man muß jedoch die Regeln, nach denen die Luft in diese Behälter abgefüllt und gelagert wird, noch besser erforschen.

### 3.3 AUSKUNFT ÜBER DAS VERHALTEN VON GLETSCHERN UND EISSCHILDERN DURCH MESSUNG DES TOTALEN LUFTGEHALTES UND DER LUFTZUSAMMENSETZUNG VON EISPROBEN

Befindet sich Eis im Gleichgewicht mit Wasser, werden die Lufteinschlüsse mit diesem Wasser in Wechselwirkung treten. Anhand von Messungen des Luftgehaltes und der Luftzusammensetzung von Eisproben aus der Ablationszone eines Gletschers, kann die Wassermenge, die durch das Venensystem des Gletschers fließt, abgeschätzt werden (Berner u. a., 1977 a, b). Es ist auch möglich, Fließmodelle von Gletschern zu testen, indem die berechneten Gasverluste mit den gemessenen verglichen werden können. Bei den meisten temperierten Gletschern ist es schwierig, sehr detaillierte Auskünfte aus den Gasanalysen zu erhalten, da der Luftgehalt und die Luftzusammensetzung im frisch gebildeten Eis stark streuen. Deshalb wird im Folgenden ein Beispiel aus Grönland behandelt.

An der Westküste Mittelgrönlands liegt am Rande des Inlandeises EGIG (Expédition Glaciologique International au Groenlande) Camp III (69°43, 5'N, 50°8'W). Hier tritt Eis, das im Zentrum des Eisschildes gebildet wurde, absank und nahe dem Felsbett entlang an den Rand des Schildes floß, an die Oberfläche. Das Eis im Zentrum Grönlands hat in dieser Breite eine Temperatur von rund  $-30^{\circ}\text{C}$ . In Camp III sind die obersten 0,7 m Eis in den Sommermonaten temperiert. Unterhalb der  $0^{\circ}$ -Isotherme sinkt die Temperatur und erreicht in 5 m Tiefe rund  $-7^{\circ}\text{C}$ . Nur wenige

Tabelle 3.1: Luftgehalt und deren Zusammensetzung in Eis von Crête (Akkumulationszone) und Camp III (Ablationszone) in Grönland

Ort	Tiefe unter Oberfläche	Totaler Luftgehalt	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	CO <sub>2</sub>
	(m)	(m <sup>3</sup> Mg <sup>-1</sup> )	(%)	(%)	(%)	(%)
Camp III	1,93	0,0736	83,7	15,9	0,830	0,019
	2,13	0,0696	82,2	17,0	0,829	0,027
	3,55	0,0712	80,5	18,6	0,820	0,013
	4,6	0,0791	78,4	20,2	0,720	0,019
	8,5	0,0641	78,8	20,2	0,949	0,036
	8,5	0,0748	78,4	20,7	0,823	0,019
	11,0	0,0680	79,7	19,4	0,860	0,029
	11,0	0,0771	81,6	17,5	0,823	0,027
	21,0	0,0403	81,6	17,5	0,828	0,028
	21,0	0,0412	82,5	16,7	0,784	0,028
	Crête (Mittelwert aus 10 Pro- ben)		0,0716	78,1	20,8	0,959

Kilometer nördlich von Camp III liegt der Eisstrom Equip Sermia. Die Eisberge, die der Eisstrom ins Meer stößt, haben eine Temperatur von  $-14^{\circ}\text{C}$  (Dansgaard, 1961). Aus diesen Gründen wurde angenommen, daß das Eis, das in Camp III an die Oberfläche tritt, vorher nie bis zum Schmelzpunkt erwärmt wurde. Schon A. Renaud (1969) hat an Eisproben von Camp III Messungen des totalen Gasgehaltes durchgeführt und weniger Luft gefunden, als in frisch gebildetem Eis, das im Zentrum, wo beispielsweise die Station Crête liegt, gebildet wird. Er glaubte, daß aus den oberen Schichten der Ablationszone Luft durch kleine Spalten aus dem Eis hinausdiffundieren kann. Analysen der Luftzusammensetzung zeigen aber, daß besser lösliche Komponenten der Luft bevorzugt abgereichert werden (Tabelle 3.1). Es drängte sich die Vermutung auf, daß das betreffende Eis im Verlaufe der Zeit einmal bis zum Schmelzpunkt erwärmt und daß Luft im Schmelzwasser gelöst aus dem Eis hinausgepreßt wurde.

Diese auf Luftanalysen basierende Hypothese konnte im Sommer 1978 verifiziert werden, indem zwei Kernbohrungen bis 48 m respektive 89 m Tiefe durchgeführt wurden und man feststellte, daß das Eis in dieser Tiefe tatsächlich temperiert ist (Stauffer and Oeschger, 1979). Für das Auswaschen der Luft kommt nur intern produziertes Schmelzwasser in Frage, da ein Eindringen von Oberflächenwasser durch das über dem allenfalls temperierten Eis liegende kalte Eis unmöglich ist. Der Verlust jeder einzelnen Luftkomponente kann nach Formel 2.4 berechnet werden, sofern bekannt ist, wo wieviel Schmelzwasser gebildet und aus dem Eis hinausgepreßt wird.

Falls die Gasverluste durch Messungen bekannt sind, kann umgekehrt die Menge des Schmelzwassers abgeschätzt werden. Wenn man annimmt, der ganze Auswaschprozeß findet in einer bestimmten Tiefe und somit bei einem bestimmten Druck statt, gilt näherungsweise:

$$\Delta V_i = -L_i \left( \frac{V_i}{\sum_j V_j} \right) \text{Atmosphäre} \cdot p \cdot \Delta m$$

Die Verluste der einzelnen Komponenten  $\Delta V_i$  können abgeschätzt werden, wenn man die gemessenen Werte von Camp III mit den Mittelwerten von Eisproben von Crête vergleicht. Diese Mittelwerte sind ebenfalls in Tabelle 3.1 angegeben. Für die Eisproben oberhalb 20 m Tiefe erhält man für Argon und Sauerstoff übereinstimmend für das Produkt  $\Delta m p$  rund  $2 \cdot 10^6$  (% Pa). Das bedeutet, daß beispielsweise der Verlust an luftgesättigtem Schmelzwasser 2% wäre, falls er in 100 m Tiefe bei einem hydrostatischen Druck von rund  $10^6$  Pa stattfindet, aber nur 1%, wenn er in 200 m Tiefe stattfindet. Für die Eisproben aus 21 m Tiefe beträgt  $\Delta m p$  rund  $7,2 \cdot 10^6$  (% Pa). Für die Proben oberhalb 20 m ist der Verlust an Stickstoff geringer als aufgrund der Sauerstoff- und Argonverluste erwartet, unterhalb 20 m Tiefe ist er größer als erwartet. Die Modellvorstellungen, die zu Formel 2.4 führen, sind somit nicht ganz korrekt. Wahrscheinlich spielt die Diffusion von Luft durch wassergefüllte Venen hier eine noch größere Rolle als im Falle von temperierten Gletschern. In durch und durch temperierten Gletschern fließt das durch Deformationswärme gebildete Schmelzwasser regelmäßiger ab, als bei dieser temperierten Schicht, die von kaltem Eis überdeckt ist, so daß das Wasser wahrscheinlich nur infolge von Spannungsänderungen in unregelmäßigen Abständen aus dem Eis hinausgepreßt wird. Herron and Langway (1979) haben Messungen des Luftgehaltes und der Luftzusammensetzung an Proben aus dem untersten Teil des Bohrkerns von Camp Century für den Test verschiedener Hypothesen betreffend die Metamorphose dieser Eisschicht benutzt. Der Luftgehalt ist in den untersten 20 m Eis auf rund die Hälfte des normalen Wertes abgereichert. Die Luftzusammensetzung ist insofern überraschend, als der gut lösliche Sauerstoff abgereichert, das ebenfalls gut lösliche Argon gegenüber dem Gesamtgehalt jedoch angereichert ist. Herron nimmt an, daß die unterste Schicht Eis einmal blasenfrei war, und daß Luft aus den oberen Schichten hinuntertransportiert wurde. Dieser Transport ist auf drei Arten möglich:

- Das Wandern ganzer Luftblasen nach Formel 3.2
- Transport mit nach unten fließendem Wasser
- Diffusion durch die mit Wasser gefüllten Venen.

Beim ersten Prozeß erwartet man eine unveränderte Luftzusammensetzung, beim zweiten Prozeß müßten alle gut löslichen Komponenten angereichert sein. Der dritte Prozeß führt im Ausgangsgas zu einer raschen Abreicherung des Sauerstoffs, (Tabelle 4.3 in Stauffer 1981) während Argon nur langsam abgereichert wird. Nach den Meßergebnissen muß es sich beim Transport von Luft in das blasenfreie Eis um eine Kombination aller drei Prozesse handeln. Um detailliertere Angaben machen zu können, müßten mehr Daten vorliegen. Ganz allgemein hängt der Fortschritt in der Interpretation von Luftanalysen an Eisproben hauptsächlich davon ab, daß mehr und noch präzisere Analysenergebnisse vorliegen. Mit einem neuen Gaschromatographen und mit verfeinerten Extraktionstechniken hofft die Gruppe am Physikalischen Institut der Universität Bern, dazu einen wesentlichen Beitrag zu leisten.

#### DANK

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Forschungsarbeiten wurden am Physikalischen Institut der Universität Bern in der Gruppe von Prof. Dr. H. Oeschger durchgeführt. Die Arbeiten wurden vor allem durch den Schweizerischen Nationalfonds und das Office of Polar Programs der U. S. National Science Foundation unterstützt.

#### LITERATUR

Berner, W., P. Bucher, H. Oeschger, B. Stauffer, 1977 a: Analysis and interpretation of gas content and composition in natural ice. Proceedings of the International Symposium

on Isotopes and Impurities in Snow and Ice. Grenoble, 1975. IAHS-Publication No. 118, p. 272—84.

Berner, W., B. Stauffer and H. Oeschger, 1977 b: Dynamic Glacier Flow Model and the Production of Internal Meltwater. *Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie* Bd. 13, H 1/2. p. 209—217.

Berner, W., B. Stauffer and H. Oeschger, 1979: Past atmospheric composition and climate, gas parameters measured on ice cores. *Nature*, Vol. 275, No. 5683, p. 53—55.

Bucher, P., 1971: Über den Gasgehalt von Gletschereis. Lizentiatsarbeit, Universität Bern.

Bucher, P., 1977: Über das Verhalten von Ar im Gletschereis. Dissertation, Universität Bern.

Coble, R. L., 1961: Sintering crystalline solids, I. Intermediate and final state diffusion models, II. Experimental test of diffusion models in powder Compacts. *J. appl. Phys.* 32, p. 787—799.

Dansgaard, W., 1961: The isotopic composition of natural waters. *Meddelelser om Gronland*. Bd. 165, Nr. 2, p. 1—120.

Fredskild, B. and P. Wagner, 1974: Pollen and fragments of plant tissue in core samples from the Greenland Ice Cap. *Boreas*, Vol. 3, p. 105—108.

Gow, A. J., 1968: Bubbles and bubble pressure in Antarctic glacier ice. *Journal of Glaciology*, Vol. 7, No. 50, p. 167—182.

Gow, A. J., 1975: Time-temperature dependence of sintering in perennial isothermal snowpacks. In: *Snow Mechanics Symposium*. Grindelwald, 1—5 April 1974. International Association of Hydrological Sciences, Publication No. 114, p. 25—41.

Gow, A. J., T. Williamson, 1975: Gas inclusions in the Antarctic ice sheet and their glaciological significance. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 80, No. 36, p. 5101—8.

Hammer, C. U., 1977: Dating of Greenland ice cores by microparticle concentration analyses. *Proceedings of the International Symposium on Isotopes and Impurities in Snow and Ice*. IAHS-Publication No. 118, p. 297—301.

Herron, S. and C. C. Langway, 1979: The debris-laden ice at the bottom of the Greenland ice sheet. *Journal of Glaciology*, Vol. 23, No. 89, p. 193—208.

Hobbs, P. V., 1974: *Ice Physics*. Clarendon Press, Oxford & London, p. 855.

Jones, S. J. and G. P. Johari, 1977: Effect of hydrostatic pressure on air bubbles in ice. In: *Proceedings of the International Symposium on Isotopes and Impurities in Snow and Ice*. Grenoble 28—30 August 1975. IAHS-Publication No. 118, p. 23—28.

Klinger, J. and J. Ocampo, 1978: Can we measure the CO<sub>2</sub> content of ancient atmospheres by analyzing gas inclusions of polar ice caps? *Colloque International Evolution des Atmospheres Planetaires et Climatologie de la Terre*. Nice.

Langway, C. C., 1970: Stratigraphic analysis of a deep ice core from Greenland. *The Geological Society of America*, special, paper 125.

Langway, C. C., G. A. Klouda, M. M. Herron and J. H. Cragin, 1977: Seasonal variations of chemical constituents in annual layers of Greenland deep ice deposits. *Proceedings of the International Symposium on Isotopes and Impurities in Snow and Ice*. IAHS-Publication No. 188, p. 302—306.

Lebel, B., 1979: Porosité et teneur en gaz de la glace polaire récente. Publication No. 255 du Laboratoire de Glaciologie du CNRS. Grenoble.

Lliboutry, L., 1971: Permeability, brine content, and temperature of temperate ice. *Journal of Glaciology*, Vol. 10, No. 58, p. 15—29.

- Loosli, H. H., 1979: Eine Altersbestimmungsmethode mit Ar-39. Habilitationsschrift. Universität Bern.
- Miller, S. L., 1969: Clathrate hydrates of air in Antarctic ice. *Science*, Vol. 165, p. 489–490.
- Nye, J. F. and G. F. Frank, 1973: Hydrology of the intergranular veins in a temperate glacier. Symposium on the Hydrology of Glaciers, Cambridge, 7–13 Sept. 1959, IAHS-Publication No. 95, p. 157.
- Oeschger, H., B. Stauffer, W. Berner and J. Schwander, 1980: The history of the atmospheric CO<sub>2</sub>-content deduced from ice core studies. In Vorbereitung.
- Pascher, A., 1963: Die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser und ihre Verteilung im Eis. Diplomarbeit. Technische Hochschule München.
- Raynaud, D. and C. Lorius, 1973: Climatic implications of total gas content in ice at Camp Century. *Nature*, Vol. 243, No. 5405, p. 283–284.
- Raynaud, D. and R. Delmas, 1977: Composition des gaz contenus dans la glace polaire. Proceedings of the Int. Symp. on Isotopes and Impurities in Snow and Ice. IAHS-Publication No. 118, p. 377–81.
- Raynaud, D. and C. Lorius, 1977: Total gas content in polar ice; rheological and climatic implications. Proceedings of the Int. Symp. on Isotopes and Impurities in Snow and Ice. IAHS-Publication No. 118, p. 326–35.
- Raynaud, D., 1977: Les inclusions gazeuses dans la glace de glacier. Publication No. 214 du Laboratoire de Glaciologie du CNRS, Grenoble.
- Raynaud, D. and B. Lebel, 1979: Total gas content and surface elevation of polar ice sheets. *Nature*, Vol. 281, Nr. 5729, p. 289–291.
- Renaud, A., 1969: Etudes physiques et chimiques sur la glace de l'Inlandsis auf Groenlande 1959. *Meddelelser om Gronland*, Bd. 177, No. 2, Kopenhagen.
- Robbins, R. C., L. A. Cavanagh, L. J. Salas and E. Robinson, 1973: Analysis of ancient atmospheres. *Journal of Geophysical Research*. Vol. 78, No. 24, p. 5341–44.
- Scholander, P. F., W. Flagg, R. J. Hock, L. Irving, 1953: Studies on the physiology of frozen plants and animals in the Arctic. *Journal of Cellular and Comparative Physiology*, Vol. 42, Suppl. 1, p. 1–56.
- Schwander, J., 1980: Beiträge verschiedenen Ursprungs des im Eis eingeschlossenen CO<sub>2</sub>. Lizentiatsarbeit Universität Bern.
- Shreve, R. L., 1967: Migration of air bubbles, vapor figures, and brine pockets in ice under a temperature gradient. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 72, No. 16, p. 4093–100.
- Stauffer, B., 1981: Mechanismen des Lufteschlusses in natürlichem Eis. *Zeitschrift für Gletscherkunde und Glazialgeologie*, Bd. 17, H. 1, p. 17–56.
- Stauffer, B. and W. Berner, 1978: CO<sub>2</sub> in natural ice. *Journal of Glaciology*, Vol. 21, No. 85, p. 291–300.
- Stauffer, B. and H. Oeschger, 1979: Temperaturprofile in Bohrlöchern am Rande des Grönländischen Inlandeises. *Mitteilungen der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie der ETH*, Nr. 41. Zürich. p. 301–313.
- Stehle, N. S., 1967: Migration of bubbles in ice under a temperature gradient. *Physics of Snow and Ice. Proceedings of the International Conference on Low Temperature Science 1966*, Sapporo, Vol. 1, p. 219–232.
- Weertman, J., 1968 a: Comparison between measured and theoretical temperature profiles of the Camp Century, Greenland, borehole. *Journal of Geophysical Research*, Vol. 73, p. 2691–2700.

Weertman, J., 1968 b: Bubble coalescence in ice as a tool for the study of its deformation history. *Journal of Glaciology*, Vol. 7, No. 50, p. 155–59.

Wilkinson, D. S. and M. F. Ashby, 1975: The development of pressure sintering maps. *Materials Science Research*, Vol. 10, p. 473–492.

Manuskript eingelangt am 13. 5. 1981.

---

Anschrift des Autors: PD Dr. Bernhard Stauffer  
Physikalisches Institut  
Universität Bern  
Sidlerstraße 5  
CH-3012 Bern