

**Variabilität chemischer und physikalischer Parameter
des Aerosols in der antarktischen Troposphäre**

**Variability of chemical and physical parameters
of aerosol in the Antarctic troposphere**

Claudia Piel

**Ber. Polarforsch. Meeresforsch. 476 (2004)
ISSN 1618 - 3193**

Claudia Piel

Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
Sektion Physik und Chemie der Atmosphäre
Am Handelshafen 12
D-27570 Bremerhaven
cpiel@awi-bremerhaven.de

Die vorliegende Arbeit ist die inhaltlich unveränderte Fassung einer Dissertation, die im September 2003 dem Fachbereich 2 – Chemie/Biologie, – der Universität Bremen vorgelegt wurde.

Eine Farbversion dieser Arbeit kann unter folgender Internet-Adresse bezogen werden:

http://elib.suub.uni-bremen.de/publications/dissertations/E-Diss718_1.pdf

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
KURZFASSUNG	III
ABSTRACT	V
1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
1.1 BEDEUTUNG DER POLAREN ATMOSPHEREN.....	1
1.2 ZIELSETZUNG	4
2 AEROSOLE IN DER POLAREN ATMOSPHERE.....	6
2.1 DEFINITION.....	6
2.2 QUELLEN DES AEROSOLS IN DER ANTARKTIS	7
2.3 TRANSPORT UND EINTRAG	8
2.4 GRÖßENVERTEILUNG	9
2.5 DEPOSITION.....	10
2.5.1 <i>Trockendeposition</i>	10
2.5.2 <i>Nassdeposition</i>	12
2.6 KLIMAWIRKSAMKEIT TROPOSPHÄRISCHER AEROSOLE	13
3 CHARAKTERISIERUNG DER MESSORTE.....	15
3.1 DIE NEUMAYER-STATION.....	15
3.2 DIE KOHNEN-STATION	16
3.2.1 <i>Grundlagen zur lokalen Meteorologie</i>	18
3.2.2 <i>Trajektorien-Analysen</i>	19
3.2.3 <i>Luftmassentransport zur Kohlen-Station</i>	21
4 PROBENMATERIAL UND MESSMETHODEN	23
4.1 PROBENMATERIAL.....	23
4.2 PROBENNAHME UND PROBENVORBEREITUNG	24
4.2.1 <i>Aerosole</i>	24
4.2.2 <i>Schneeproben</i>	28
4.3 IONENANALYTIK.....	29
4.3.1 <i>Kalibrierung</i>	31
4.3.2 <i>Blankkonzentrationen</i>	33
4.4 SPURENELEMENTANALYTIK	34
4.4.1 <i>ICP-MS Analyse</i>	34
4.4.2 <i>Probenvorbereitung</i>	35
4.4.3 <i>Kalibrierung</i>	35
4.4.4 <i>Blankkonzentrationen</i>	36
4.4.5 <i>Reproduzierbarkeit</i>	36
4.5 OPTISCHE EIGENSCHAFTEN DES AEROSOLS.....	40
4.5.1 <i>Messung</i>	40
4.5.2 <i>Berechnung optischer Parameter</i>	43
4.5.2.1 <i>Optische Säulendicke des Aerosols</i>	43
4.5.2.2 <i>Ångström-Exponent</i>	44
4.5.2.3 <i>Teilchen- und Volumenverteilung des Aerosols</i>	44

5	AEROSOL IN DER KÜSTENNAHEN ANTARKTIS	46
5.1	BIOGENE SCHWEFELVERBINDUNGEN.....	46
5.2	SELEN.....	50
5.3	NITRAT.....	52
5.4	SEESALZ.....	53
5.5	AMMONIUM.....	55
5.6	SPURENELEMENTE.....	56
5.7	ANREICHERUNGSFAKTOREN.....	60
5.8	ZUSAMMENFASSUNG.....	63
6	AEROSOL IN DER KONTINENTALEN ANTARKTIS	65
6.1	MITTLERE AEROSOLZUSAMMENSETZUNG AN DER KOHNEN-STATION.....	65
6.2	RÄUMLICHE VARIABILITÄT DES ANTARKTISCHEN AEROSOLS.....	67
6.3	BIOGENE SCHWEFELVERBINDUNGEN.....	75
6.4	CHLORID UND NATRIUM.....	86
6.5	NITRAT.....	89
6.6	WECHSELWIRKUNGEN MIT DER SCHNEEOBERFLÄCHE.....	91
6.6.1	<i>Charakterisierung des Oberflächen- und Neuschnees.....</i>	<i>91</i>
6.6.2	<i>Scavenging-Prozess.....</i>	<i>100</i>
6.6.3	<i>Depositionsflüsse atmosphärischer Spurenstoffe.....</i>	<i>102</i>
6.7	ZUSAMMENFASSUNG.....	109
7	OPTISCHE EIGENSCHAFTEN DES AEROSOLS	111
7.1	DIE OPTISCHE DICKE DES ANTARKTISCHEN AEROSOLS.....	111
7.2	BESTIMMUNG DER AEROSOLVERTEILUNG.....	114
7.3	MESSUNGEN AN DER KOHNEN-STATION IM SÜDSOMMER 2002.....	116
7.4	ZUSAMMENFASSUNG.....	120
8	SCHLUSSBEMERKUNGEN UND AUSBLICK.....	121
9	LITERATURVERZEICHNIS	125
10	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	139
11	TABELLENVERZEICHNIS	142
	DANKSAGUNG	143
	ANHANG A - EXPERIMENTELLES	144
	ANHANG B - DATENMATERIAL	147

Kurzfassung

Die Untersuchung der in polaren Eiskernen archivierten atmosphärischen Spurenstoffe bietet aufgrund der chronologischen Schichtung der Eismatrix die Möglichkeit, die Klimageschichte der Erde zu rekonstruieren. Der Eintrag der Aerosole unterliegt dabei starken natürlichen Schwankungen sowohl auf langen (Glazial-Interglazial) als auch auf kurzen Zeitskalen (Sommer-Winter). Eine Analyse dieser Signaturen kann Informationen über Änderungen der Quellstärken und Transportwege der Aerosolspezies liefern. Eine wesentliche Voraussetzung für die Interpretation der Eisbohrkernsignale ist die Kenntnis der rezenten Aerosolzusammensetzung sowie der Depositionsprozesse.

In dieser Arbeit wurden die räumlichen und zeitlichen Variabilitäten der chemischen Zusammensetzung des troposphärischen Aerosols und Niederschlags sowie der optischen Säulendicke des Aerosols an den deutschen Forschungsstationen *Neumayer* im Bereich der küstennahen Antarktis und *Kohnen* in der kontinentalen Antarktis im Zeitraum von 1999 bis 2002 untersucht. Um Aussagen über diese Variabilitäten treffen zu können, wurden Aerosol- und Schneeproben an der Kohnen-Station während des Südsommers hinsichtlich der ionischen Hauptkomponenten (MSA^- bzw. CH_3SO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} und Ca^{2+}) analysiert. Die Charakterisierung für das Aerosol an der Neumayer-Station erfolgte ebenfalls für die ionischen Hauptkomponenten sowie für ausgewählte Spurenelemente (Li, Sr, Al, Se, Rb, Mn, Fe, V, Cr, Pb und Co) über ein ganzes Jahr. Mittels Sonnenphotometermessungen wurde die optische Säulendicke des Aerosols an beiden Untersuchungsstandorten während des Sommers quantifiziert. Daraus ließen sich sowohl die Teilchen- als auch die Volumenverteilung des antarktischen Aerosols gemittelt über die gesamte Luftsäule ableiten.

Zu den wichtigsten Ergebnissen dieser Arbeit zählt, dass das Aerosol in der zentralen Antarktis während des Südsommers von den biogenen Schwefelaerosolen Methansulfonat (~13%) und nss-Sulfat (~70%), beides atmosphärische Produkte der Dimethylsulfid (DMS) Photo-Oxidation, dominiert wird. Aufgrund von Trajektorien-Analysen konnte ein Eintrag erhöhter atmosphärischer Gehalte an nss-Sulfat und Methansulfonat in der kontinentalen Antarktis im Bereich der Kohnen-Station, entgegen bisherigen Vermutungen, hauptsächlich auf ein Absinken kontinentaler Luftmassen aus der freien Troposphäre zurückgeführt werden. Das Seesalzaerosol ist während des Südsommers um ca. eine Größenordnung im Vergleich zur küstennahen Antarktis abgereichert. Bedingt durch den beträchtlichen biogenen Schwefelanteil weist das Aerosol an der Kohnen-Station eine hohe Azidität auf. Daraus resultieren hohe mittlere Gasphasen-Anteile von Chlorid (HCl - 70-88%) und Nitrat (HNO_3 - 53-67%). Methansulfonat und nss-Sulfat zeigten ein kovariantes Verhalten sowohl in der Aerosolphase ($r^2 = 0.84$) als auch im deponierten Schnee ($r^2 = 0.71$) und reflektieren damit gemeinsame Bildungs- und Verlustmechanismen. Zusammenhänge zwischen korrespondierenden Spurenstoffkonzentrationen im Aerosol und Neuschnee sind im Falle von Methansulfonat ($r^2 = 0.56$) und dem $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat-Verhältnis}$ ($r^2 = 0.43$) gegeben. Nitrat wurde mit einem Anteil von ~43% im Neuschnee und ~56% im Oberflächenschnee als die dominierende Verbindung gefunden, wobei ~55% des deponierten Nitrats bereits innerhalb eines Jahres postdepositionalen Verlusten unterlegen ist. Es zeigte sich, dass während des Südsommers der Eintrag der untersuchten atmosphärischen Spurenstoffe durch nasse Deposition überwiegt.

Signifikante Korrelationen ($r^2 = 0.92-0.99$) zwischen den atmosphärischen Konzentrationen an der Neumayer- und Kohlen-Station wurden für Methansulfonat, nss-Sulfat und Natrium beobachtet, wenn beide Standorte im Einflussgebiet der gleichen Großwetterlage lagen. Das Seesalzaerosol dominierte während des Sommers (~48% Anteil an der Gesamtmasse) und noch stärker im Winter (~92% Anteil an der Gesamtmasse) den Aerosolhaushalt im Bereich der küstennahen Neumayer-Station. Der Anteil der untersuchten Spurenelemente ist unabhängig von der Jahreszeit und mit <0.5% sehr gering. Im Jahresmittel wurde ein Mineralstaubeintrag von ca. 11 ng m^{-3} an der Neumayer-Station abgeschätzt. Aluminium, ein Tracer für Mineralstaubeintrag, zeigte einen Jahresgang mit einem Maximum im Sommer und einer mittleren Jahreskonzentration von 904 pg m^{-3} . Für Selen wurde eine ausgeprägte saisonale Verteilung mit einem Sommermaximum beobachtet. Das Jahresmittel der atmosphärischen Selenkonzentration lag bei 22 pg m^{-3} . Eine signifikante Korrelation während des Sommers mit Methansulfonat ($r^2 = 0.76$) deutet ebenfalls auf eine biogene Quelle des Selens hin. Lithium und Strontium zeigten weniger stark ausgeprägte Jahresgänge. Im Jahresmittel betragen die jeweiligen Aerosolkonzentrationen 6 bzw. 241 pg m^{-3} . Beide Elemente werden durch Seesalzaerosol in die antarktische Troposphäre eingetragen. Rubidium zeigte eine saisonale Verteilung mit einem Maximum im Frühjahr. Die Jahresmittelkonzentration an der Neumayer-Station lag im Untersuchungszeitraum bei 10 pg m^{-3} . Für dieses Element wird ein Eintrag durch Biomassenverbrennung vermutet.

Die optische Dicke des Aerosols bei einer Wellenlänge von 500 nm lag im Sommer an der Kohlen-Station bei 0.013 und an der Neumayer-Station bei 0.044. Es konnte gezeigt werden, dass ca. die Hälfte der Variabilität der optischen Dicke des Aerosols durch Änderungen der bodennahen Aerosolgesamtmasse erklärbar ist. Letztere ist während des südhemisphärischen Sommers zu ~70% in der unteren Troposphäre bis ~3000 m über NN lokalisiert. Änderungen des Ångström-Parameters α konnten qualitativ auf Veränderungen in der chemischen Zusammensetzung des bodennahen Aerosols zurückgeführt werden, wobei ein Ångström-Parameter α von 1.29 an der Kohlen-Station die Dominanz der in der Akkumulations-Mode befindlichen biogenen Schwefelaeosole reflektiert und ein Wert von 0.74 an der Neumayer-Station den größeren Einfluss des Seesalzaerosols in der Coarse-Mode anzeigt.

Abstract

Atmospheric aerosols are chronologically archived in polar ice cores by deposition processes. In principle, investigation of these signals in ice cores offers the opportunity to support the reconstruction of the history of the Earth's climate. The entry of aerosols to the ice shields is subject of natural variability both at long (e.g. glacial-interglacial) and short (e.g. seasonal) time scales. Information on changes in source strength and transport pathways can be deduced from analysing these signatures. The knowledge of recent aerosol composition and deposition processes is an essential requirement for interpretation of polar ice cores in terms of climate history.

This work focuses on spatial and temporal variabilities of the chemical composition of tropospheric aerosol and precipitation, as well as the columnar aerosol optical depth at the German research stations *Neumayer*, a coastal Antarctic site, and *Kohnen* located in continental Antarctica in the time period from 1999 to 2002. To obtain information on these variabilities, aerosol and snow samples were investigated regarding their ionic composition at Kohnen Station during austral summer. Investigated ions were MSA^- resp. CH_3SO_3^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+} . At Neumayer Station the characterisation of the ionic composition and the concentration of some selected trace elements (Li, Sr, Al, Se, Rb, Mn, Fe, V, Cr, Pb and Co) was conducted throughout a year. During austral summer the columnar aerosol optical depth and hence the number and volume distribution of Antarctic aerosol, averaged over the total air column, was quantified both at Neumayer Station and at Kohnen Station by means of sun photometer measurements.

The most important results of this work show, that the biogenic sulfur aerosols like methane sulfonate (~13%) and non sea-salt sulfate (~70%), both atmospheric products of the dimethyl sulfide (DMS) oxidation, are the dominant components of the aerosol during austral summer in continental Antarctica. In a case study based on trajectory analysis an entry of enhanced concentrations of these species could be attributed to an intrusion of air masses from the free troposphere, contrary to previous presumptions. In comparison to coastal Antarctica the sea-salt aerosol at Kohnen Station is depleted by an order of magnitude. As a consequence of the prominent amount of biogenic sulfur, the aerosol in continental Antarctica shows a high acidity leading to high fractions of gas phase chloride (i.e. HCl ~70-88%) and nitrate (i.e. HNO_3 ~53-67%). Methane sulfonate concentrations are found to be significantly correlated with nss-sulfate concentrations, both in the aerosol phase ($r^2 = 0.84$) and in deposited snow ($r^2 = 0.71$) indicating a combined mechanisms during aerosol formation and aerosol loss processes. Corresponding concentrations in aerosol and fresh snow are coherent for methane sulfonate ($r^2 = 0.56$) and the $\text{MSA}^-/\text{nss-sulfate}$ ratio ($r^2 = 0.43$). Nitrate is found to be the dominant species in fresh (~43%) as well as surface snow (~56%). However, during the course of one year, about 55% of once deposited nitrate are subject to post-depositional losses. It could be shown, that during austral summers wet deposition is mainly responsible for the entry of the investigated atmospheric trace compounds.

Significant correlations ($r^2 = 0.92-0.99$) of atmospheric aerosol concentrations at Neumayer and Kohnen Station are observed for methane sulfonate, sulfate and sodium for periods when both stations are governed by the same weather condition. At Neumayer

Station, sea salt aerosol dominates the aerosol budget during austral summer (~48% fraction of total mass) and even more during austral winter (~92% fraction of total mass). Independent of the season the fraction of the investigated trace elements at Neumayer remains marginal (<0.5%). The annual mean of the mineral dust entry at Neumayer Station could be estimated to be about 11 ng m^{-3} . Aluminium, a tracer for mineral dust, shows a seasonality with a maximum during summer and a mean annual concentration of 904 pg m^{-3} . Again, a distinct seasonality with a maximum during summer is observed for selenium. This trace element shows an annual mean atmospheric concentration of 22 pg m^{-3} and is well correlated ($r^2 = 0.76$) with methane sulfonate during austral summer, suggesting also a biogenic source. For lithium and strontium less pronounced seasonal cycles are observed and their annual mean atmospheric concentrations are 6 pg m^{-3} and 241 pg m^{-3} , respectively. Both elements are advected together with sea salt into the Antarctic troposphere. In contrast, rubidium exhibits a seasonal maximum in austral spring and its annual averaged concentration in the aerosol was found to be 10 pg m^{-3} . Here, biomass burning is assumed to be the main source for this trace element.

During austral summer the aerosol optical depth at a wavelength of 500 nm is 0.013 at Kohnen Station and 0.044 at Neumayer Station. It is obvious, that half of the variability in the aerosol optical depth can be explained by changes of the total aerosol mass measured near the ground. During austral summer the total aerosol amount of the atmosphere above the sampling sites is localised to ~70% in the lower troposphere up to ~3000 m a.s.l. The variability of the Ångström parameter α could be ascribed to changes of the chemical composition of the aerosol at the surface. It could be clearly shown that a typically higher Ångström parameter α of 1.29 at Kohnen-Station reflects the dominance of biogenic sulfur aerosols in the accumulation mode. In contrast, a lower value of 0.74 at Neumayer Station is consistent with a more pronounced influence of sea-salt aerosol in the coarse mode.

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Bedeutung der polaren Atmosphären

Die Polargebiete haben in Hinblick auf die Klimavariabilität der Erde eine große Bedeutung. Die Antarktis, ein schnee- und eisbedeckter Kontinent, enthält ~85% des auf der Erde vorkommenden Süßwassers. Im Gegensatz dazu ist die Arktis größtenteils ein eisbedeckter Ozean, der von (teilweise eis- und schneebedeckten) Landmassen umgeben ist. Die Landmassenverteilung der Süd- bzw. Nordhemisphäre ist in Abbildung 1-1 dargestellt. In der Arktis sind ~13% des weltweiten Süßwasserreservoirs gespeichert. Ein Abschmelzen der in den polaren Eiskappen enthaltenen Süßwasservorräte, bedingt durch eine globale Erwärmung der Erde, würde einen Meeresspiegelanstieg von ~80 m zur Folge haben. Als gesichert gilt eine Erhöhung der mittleren globalen Oberflächentemperatur der Erde im 20. Jahrhundert um $0.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$, wobei sich gleichzeitig Beweise verdichten, dass ein Großteil dieser Erwärmung in den letzten 50 Jahren auf anthropogene Aktivitäten zurückführbar sei [IPCC, 2001]. Dass die Polargebiete besonders sensibel auf Klimaänderungen zu reagieren scheinen, geht beispielsweise aus Untersuchungen zum Rückgang sowohl des Volumens als auch der Dicke des arktischen Meereseises hervor [Comiso, 2002; Rothrock et al., 1999].

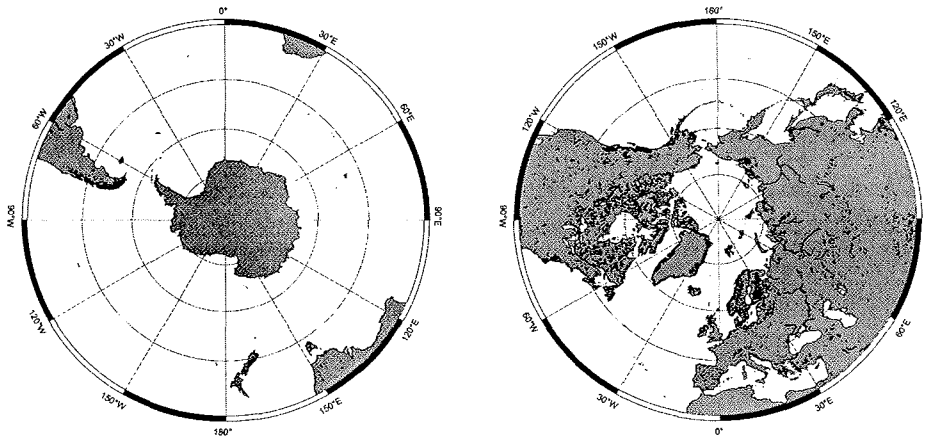


Abbildung 1-1: Karte der Nord- und Südhemisphäre vom 90. bis 30. Breitengrad.

Die bis zu mehreren 100 000 Jahren akkumulierten atmosphärischen Niederschläge in Form von Schnee in den Polargebieten bieten die einzigartige Möglichkeit, die in den polaren Eisschilden enthaltenen Informationen der Paläoatmosphäre als Klimaarchiv zu nutzen, da die chronologische Schichtung der Eismatrix eine Rekonstruktion der Klimageschichte der Erde erlaubt. Aus diesem Grunde wurden und werden mehrere Eiskerntiefbohrungen auf dem grönländischen und antarktischen Eisschild durchgeführt, z.B. Vostok, Dome Fuji (Dome F), Dome Concordia (Dome C) und Dronning Maud Land (DML) in der Antarktis bzw. Greenland Ice Core Project (GRIP und NGRIP) und Greenland Ice Sheet Project (GISPII) in Grönland.

In Abhängigkeit von der Eismächtigkeit und der Akkumulationsrate können die in den Eiskernen archivierten Informationen mehrere Glazial-Interglazial-Zyklen umfassen. Beispielsweise bietet der Vostok-Eiskern ein Datenarchiv über 4 solcher Zyklen während der letzten 420 000 Jahre [Petit et al., 1999]. Das Spektrum der gespeicherten Daten ist sehr groß und beinhaltet Informationen zur lokalen Temperatur und Niederschlagsmenge, atmosphärischen Zirkulationsmustern sowie Aerosoleinträgen marinen, terrestrischen, vulkanischen, kosmogenen und anthropogenen Ursprungs. Luftblasen, eingeschlossen in der Eismatrix, erlauben eine Rekonstruktion der atmosphärischen Spurengaszusammensetzung. So zeigt beispielsweise der Vostok-Eiskern, dass die heutigen hohen Konzentrationen der Treibhausgase Methan und Kohlendioxid beispiellos für die vergangenen 420 000 Jahre sind [Petit et al., 1999]. Anstiege der Sulfat- und Nitratkonzentrationen in grönländischen Eiskernen konnten auf zunehmende anthropogene Emissionen in der industrialisierteren Nordhemisphäre zurückgeführt werden [Mayewski et al., 1990].

Die Rekonstruktion insbesondere von Aerosolagensätzen aus polaren Eiskernen ist von zentraler Bedeutung, da dadurch detaillierte Informationen über Veränderungen der chemischen Zusammensetzung, der Zirkulationsmuster sowie der Quellstärken und Transportwege der Paläoatmosphäre erhalten werden können [Kreutz & Mayewski, 1999; Legrand, 1994; Legrand et al., 1999]. Beispielsweise wurden während glazialer Zeiträume deutlich höhere Aerosoleinträge von Mineralstaub, Seesalz und biogener Schwefelverbindungen in antarktischen Eiskernen gemessen, was auf erhöhte Quellstärken, ausgedehntere Meereisbedeckungen sowie stärkere marine Emissionen von Dimethylsulfid (DMS) in Zusammenhang mit größeren Windgeschwindigkeiten und damit effizienterem Transport in Verbindung gebracht wird [Legrand et al., 1991; Röthlisberger et al., 2002b]. Desweiteren wirken Aerosole direkt und indirekt auf den Strahlungshaushalt der Erde ein [Anderson et al., 2003; Boucher & Haywood, 2001] (siehe Absatz 2.6). Sie besitzen somit eine starke Klimarelevanz und beeinflussen den hydrologischen Kreislauf der Erde [Ramanathan et al., 2001]. Das Wissen um die Variabilität von Aerosolen ist essentiell für das Verständnis klimatischer Veränderungen in der Vergangenheit und soll helfen zukünftige Entwicklungen diesbezüglich voraussagen zu können.

Aufgrund ihrer geographischen Lage und den vorherrschenden meteorologischen Bedingungen ist die Antarktis das letzte natürliche Reinluftgebiet der Erde, weltweit sind hier die saubersten Umweltbedingungen zu finden [Legrand & Mayewski, 1997]. Sie befindet sich wenigstens 20 Breitengrade von anderen Kontinenten entfernt (siehe Abbildung 1-1), wo lokale Quellen für Staubeintrag, biogene und auch anthropogene Emissionen dominieren. Aus diesem Grund lassen sich gerade hier aus atmosphärenchemisch relevanter Sicht Fragestellungen bezüglich der natürlichen biogeochemischen Kreisläufe chemischer Elemente unbeeinflusst von anthropogenen Aktivitäten klären. Jedoch zeigt das jährlich im Frühjahr über der Antarktis auftretende Ozonloch [Jones & Shanklin, 1995], dass auch diese Region vom menschlichen Einfluss nicht unberührt bleibt.

Unser heutiges Wissen über den Aerosolhaushalt der Antarktis begründet sich auf einige wenige Langzeitaerosolmessungen im Bereich der antarktischen Küstenregion. Abbildung 1-2 gibt einen Überblick über die Lage der Forschungsstationen innerhalb der Antarktis, an denen atmosphärenchemische Untersuchungen durchgeführt wurden und werden. Desweiteren sind in dieser Abbildung Standorte von Eiskerntiefbohrungen

in der Zentralantarktis gezeigt.

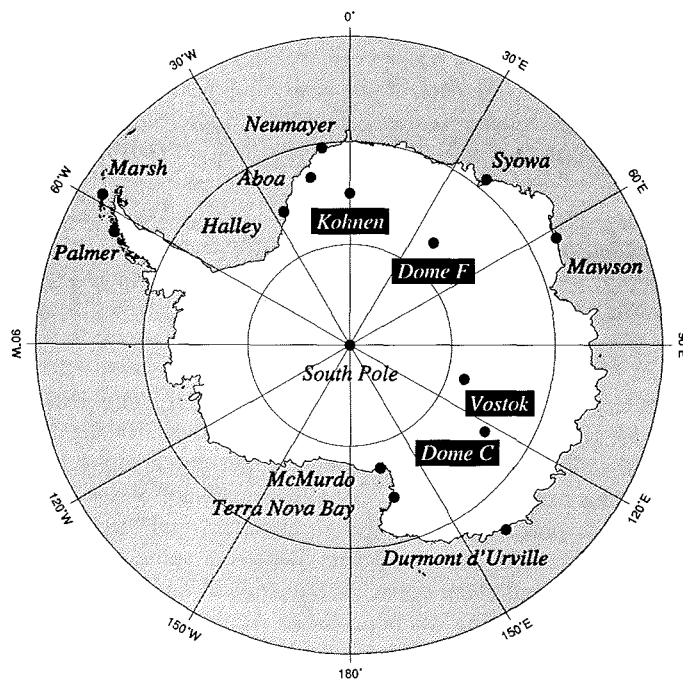


Abbildung 1-2: Karte ausgewählter Forschungsstationen und Tiefbohrlokationen (schwarz hinterlegt) in der Antarktis.

Für die Neumayer-Station im Bereich des Weddellmeeres reicht das atmosphärenchemische Monitoring-Programm bis ins Jahr 1983 zurück und stellt damit den längsten zusammenhängenden Aerosol-Datensatz für die Antarktis dar [Wagenbach *et al.*, 1988]. Seit 1989 gibt es atmosphärenchemische Aufzeichnungen von der australischen Forschungsstation Mawson [Prospero *et al.*, 1991; Savoie *et al.*, 1992], und etwas kürzere Datensätze liegen für die Forschungsstationen Marsh und Palmer auf der antarktischen Halbinsel vor [Savoie *et al.*, 1993]. Seit 1991 werden kontinuierliche Aerosolmessungen auch an der britischen Station Halley und der französischen Station Dumont d'Urville durchgeführt [Wolff *et al.*, 1998b]. Desweiteren finden aus logistischen Gründen vorwiegend während der Sommermonate kurzzeitige Messprogramme in der Antarktis statt [Arimoto *et al.*, 2001; Kerminen *et al.*, 2000; Mauldin III *et al.*, 2001]. In der zentralen Antarktis gibt es lediglich für die amerikanische Amundsen-Scott-Station am Südpol einen aus aerosolchemischer Sicht signifikanten Datensatz [Bodhaine, 1996], jedoch ist diese Aufzeichnung bezüglich der Hauptkomponenten des Aerosols nicht ausreichend detailliert und kontinuierlich genug.

Bei einer Größe der Antarktis von $\sim 14 \times 10^6 \text{ km}^2$ [Huybrechts *et al.*, 2000] kann die momentane Datenlage als unzureichend bezeichnet werden. Insbesondere ist das aktuelle Wissen über die Aerosolchemie in der zentralen Antarktis stark begrenzt. Gerade hier besteht allerdings größter Forschungsbedarf über atmosphärenchemische Prozesse, da sich hier die Stellen befinden, an denen Eiskerntiefbohrungen abgeteuft werden. Die spurenstoffchemische Analyse von Eiskernen dient der Untersuchung der Klimage-

schichte der Erde und soll Fragen über natürliche oder anthropogen verursachte Variabilitäten der atmosphärischen Zusammensetzung und damit über den Klimawandel beantworten. Eine Verbesserung der Interpretation der Spurenstoffsignale in polaren Eiskernen setzt jedoch voraus, dass rezente atmosphärenchemische Prozesse verstanden werden und die chemische Aerosolzusammensetzung bekannt ist. Insbesondere das Wissen um die Prozesse, welche für den Transfer der Spurenstoffe von der Luft in den Schnee verantwortlich sind, ist auch heute noch sehr limitiert [Dibb, 1996; Neftel, 1996; Wolff, 1996].

Das Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung (AWI) betreibt seit dem Südsommer 2000/01 in Dronning Maud Land, DML, die deutsche Forschungsstation Kohlen (75°S, 0°E). An dieser Stelle soll im Rahmen des EPICA-Projektes (*European Project for Ice Coring in Antarctica*) ein tiefer Eisbohrkern abgeteuft werden. Ziel ist es, mittels dieses Eiskerns einen hochaufgelösten Klimadatensatz der letzten ~200 000 Jahre und durch einen Vergleich mit den Klimaarchiven grönländischer Eiskerne Informationen über die Kopplung der Klimaschwankungen zwischen der Nord- und Südhemisphäre zu erhalten. Die vorliegende Arbeit wurde durchgeführt, um erstmals die Charakterisierung des troposphärischen Aerosolhaushalts auf diesen Teil der Antarktis während des südhemisphärischen Sommers zu erweitern und die Depositionsprozesse atmosphärischer Spurenstoffe zu untersuchen. Weiterhin sollten Ursachen der räumlichen und zeitlichen Variabilität der optischen Säulendicke des Aerosols im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung des bodennahen Aerosols untersucht werden und ein Verfahren zur Multispurenelementbestimmung in antarktischen Aerosolproben entwickelt werden.

1.2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung des Aerosols in der antarktischen Troposphäre hinsichtlich ihrer chemischen und optischen Eigenschaften sowie deren räumliche und zeitliche Variabilität, um daraus Erkenntnisse über die Quellstärken und Transportmechanismen zu gewinnen. Im Hinblick auf die Interpretation von Spurenstoffen in Eiskernen stellt sich die Frage, inwieweit atmosphärische Aerosolsignale im rezenten Niederschlag in der Antarktis konserviert sind, welcher Beitrag durch trockene Deposition geleistet wird und welche Prozesse das atmosphärische Signal im akkumulierten Schnee modifizieren können.

Die optische Dicke des Aerosols (AOD) ist ein Maß für den Aerosolgehalt innerhalb der gesamten Luftsäule. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Variabilität der AOD dokumentiert werden, um aus deren Änderungen Rückschlüsse über Variationen der chemischen Zusammensetzung des Aerosols zu ziehen.

Neben den ionischen Hauptkomponenten in polaren Eiskernen sind es vor allem die Spurenelemente wie beispielsweise Aluminium, Eisen oder Mangan, über deren Variabilität Aussagen über paläoklimatische Veränderungen bezüglich der Quellregionen oder Quellstärken atmosphärischer Aerosole erzielt werden können. Das Element Blei andererseits ist als ein guter Tracer für anthropogenen Einfluss zu betrachten. Jedoch sind Messungen dieser atmosphärischen Spurenstoffe in der Antarktis sehr rar und die rezente Variabilität kaum bekannt. Ein weiteres Ziel dieser Arbeit besteht deswegen in der

Quantifizierung des atmosphärischen Spurenelementgehaltes im antarktischen Aerosol und dessen Variabilität.

Um diese Zielsetzung zu erreichen, wurden zwei Feldmesskampagnen an der vom AWI während des Südsommers betriebenen Forschungsstation Kohnen in der kontinentalen Antarktis durchgeführt. Tägliche Beprobungen von atmosphärischen Aerosolen, von Oberflächenschnee und auch von einzelnen Schneefallereignissen (Neuschnee) konnten im Südsommer der Jahre 2000/01 und 2001/02 realisiert werden. Der Aerosoldatensatz wurde durch eine bereits erfolgte Probenahme im Jahr 1999/2000 erweitert. Diese Aerosol- und Schneeproben wurden ionenchromatographisch auf ihre Hauptkomponenten untersucht. Sonnenphotometermessungen zur Bestimmung der optischen Dicke des Aerosols fanden während der Kampagne im Jahr 2001/02 parallel an der Kohnen- und Neumayer-Station statt. Mittels des Invertieralgorithmus des CIRATRA-Programms wurden sowohl die Größenverteilung als auch die Volumenverteilung des Aerosols abgeleitet. Jahresgänge ausgewählter Spurenelemente im Bereich der küstennahen Antarktis wurden anhand der Aerosolbeprobung von März 1999 bis Februar 2000 an der Neumayer-Station untersucht. Dazu war es notwendig, ein Verfahren zur Multi-elementbestimmung antarktischer Aerosolproben zu etablieren.

Aus den so gewonnen unterschiedlichsten Datensätzen wird die Variabilität chemischer und physikalischer Parameter des Aerosols in der antarktischen Troposphäre abgeleitet.

Inhaltsübersicht

Einen allgemeinen Überblick über Aerosole, deren für das antarktische Untersuchungsgebiet relevanten Quellen und Senken sowie deren Eigenschaften beschreibt das Kapitel 2 dieser Arbeit. Im anschließenden dritten Kapitel werden die Messorte, die Neumayer- und Kohnen-Station, charakterisiert und sowohl auf die besonderen Umstände der lokalen meteorologischen Parameter als auch des Luftmassentransportes eingegangen. Kapitel 4 umfasst den Material- und Methodenteil. Hier werden ausführlich die Probenahme-techniken und Analysenmethoden erläutert. Die Ergebnisse zum Aerosolhaushalt an der Neumayer-Station werden in Kapitel 5 präsentiert. Dabei werden die gewonnenen Informationen der ionischen Komponenten des Aerosols in Zusammenhang mit dem bereits existierenden langjährigen Datensatz von der Neumayer-Station diskutiert. Erstmals können in diesem Kapitel Jahresgänge verschiedener Spurenelemente für dieses Gebiet der antarktischen Küstenregion gezeigt werden. Die Charakterisierung des Aerosols in der zentralen Antarktis, an der Kohnen-Station, steht im Vordergrund von Kapitel 6. Desweiteren wird hier auf die Ergebnisse der Untersuchungen zur Deposition und zum Luft-Firn Transfer der Aerosole eingegangen. Der Beschreibung der optischen Eigenschaften des antarktischen Aerosols sowie deren räumlicher Variabilität dient das Kapitel 7. Schließlich bietet Kapitel 8 eine Zusammenfassung der Erkenntnisse dieser Arbeit insbesondere im Hinblick auf die Variabilität des Aerosols und Niederschlags und deren Bezug zu polaren Eiskernen sowie einen Ausblick auf zukünftig notwendige Aktivitäten, die weiterführende Interpretationen erlauben.

2 Aerosole in der polaren Atmosphäre

2.1 Definition

Als Aerosole bezeichnet man feine feste oder flüssige Teilchen, die in der als Trägergas fungierenden Luft in unterschiedlicher Größe und chemischen Zusammensetzung suspendiert vorliegen. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen primären und sekundären Aerosolen. Werden sie direkt als Partikel emittiert, bezeichnet man sie als Primäraerosol. Sekundäraerosole entstehen meist durch Kondensation von – aus Gasreaktionen gebildeten – Dämpfen in der Atmosphäre. Weiterhin differenziert man zwischen Aerosolen aus natürlichen Quellen, wie beispielsweise Seesalz oder Mineralstaub, und aus anthropogenen Quellen. Hier ist exemplarisch die Verbrennung fossiler Brennstoffe zu nennen.

Selten besteht das atmosphärische Aerosol jedoch aus nur einer einzelnen Komponente. Im allgemeinen ist das Aerosol eine Mischung verschiedener Spezies aus unterschiedlichen Quellen. Hierbei unterscheidet man mittels externer und interner Mischungen zwischen zwei Extrema des Mischungszustandes des Aerosols. Unter einer externen Mischung ist eine Aerosolpopulation zu verstehen, in der jeder Komponente eine eindeutige Quelle zuzuordnen ist. Demgegenüber zeigen interne Mischungen in einem gegebenen Größenbereich eine einheitliche Mischung der Komponenten aller Quellen. Konsequenzen bezüglich einer Veränderung des Mischungszustandes des Aerosols zeigen sich insbesondere durch Unterschiede der optischen Eigenschaften (Brechungsindex, Absorptions- und Streuvermögen) oder Unterschiede im hygrokopischen Wachstum des Aerosols interner bzw. externer Mischungen.

In ihrer Verweilzeit in der Atmosphäre werden Aerosole durch verschiedenste Prozesse hinsichtlich ihrer Größe und chemischer Zusammensetzung modifiziert. Kondensationsprozesse führen nach der Bildung durch Emission oder Nukleation zu einem Wachstum der Partikel. Durch Evaporation kann andererseits die Aerosolmasse jedoch wieder reduziert werden. Koagulation aufgrund Brownscher Bewegung führt zum Massentransfer von kleineren zu größeren Partikeln bei gleichzeitiger Reduktion der Anzahl kleinerer Partikel. An der Partikeloberfläche stattfindende chemische Reaktionen erlauben einen Massenaustausch zwischen der Gas- und Aerosolphase. In Abhängigkeit ihrer chemischen Zusammensetzung und der relativen Luftfeuchte können Aerosole unterschiedliche Mengen an Wasser aufnehmen bzw. enthalten. Sie haben das Potential als Kondensationskerne zu fungieren und damit den hydrologischen Kreislauf zu beeinflussen.

Die hier ausgeschnittene Komplexität und die Vielzahl der in der Atmosphäre ablaufenden Prozesse bezüglich troposphärischer Aerosole unterstreicht den großen Forschungsbedarf in diesem Bereich insbesondere in einem von anthropogenen Einflüssen größtenteils unberührten Gebiet wie der Antarktis.

2.2 Quellen des Aerosols in der Antarktis

Die Antarktis selbst kann als Quelle für Aerosol vernachlässigt werden, da die Oberfläche dieses Kontinents zu 99.1% mit Schnee und Eis bedeckt ist [Huybrechts *et al.*, 2000]. Felserosion spielt nur in bestimmten Gebieten eine lokale Rolle, hervorzuheben sei hier der Bereich der antarktischen Halbinsel. Im folgenden werden die Quellen für das Aerosol in der antarktischen Troposphäre näher erläutert.

Seesalz: Das Seesalz-Aerosol wird durch sogenanntes *Seaspray* erzeugt, ein Prozess, bei dem Seesalzaerosoltröpfchen durch Windeinwirkung auf die Meeresoberfläche aus dem Ozean suspendiert und anschließend durch Verdunstung Seesalzaerosolpartikel generiert werden. Zu den ionischen Hauptbestandteilen sind Na^+ und Cl^- sowie ferner Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , und SO_4^{2-} zu zählen. Der Seesalzeintrag in die Antarktis zeigt eine große Variabilität in Bezug auf glaziale-interglaziale Zeiträume [Röthlisberger *et al.*, 2002b], wobei der verstärkte Eintrag in glazialen Perioden auf eine erhöhte Sturmaktivität zurückgeführt wird [Delmas, 1992; Petit *et al.*, 1981]. Jedoch konnte bislang kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Meereisbedeckung und der Seesalzaerosolkonzentration in antarktischen Küstengebieten festgestellt werden [Hofmann, 2000; Wagenbach, 1996]. Neuere Studien nehmen als eine weitere bedeutende Quelle des Seesalzaerosols sogenannte *frost flowers* an, die bei der Bildung von Meereis entstehen [Rankin *et al.*, 2000; Rankin *et al.*, 2002].

Biogene Schwefelverbindungen: Methansulfonat (MSA^-) und nicht Seesalz-Sulfat (nss-SO_4^{2-}) sind atmosphärische Oxidationsprodukte von Dimethylsulfid (DMS), welches im Meerwasser biogen gebildet und anschließend in die Atmosphäre emittiert wird [Andreae, 1990]. Beide Verbindungen zeigen deutlich erhöhte Aerosolkonzentrationen im Sommer, zeitgleich mit dem Maximum der biologischen Aktivität [Wagenbach, 1996]. Während die atmosphärische Oxidation von DMS für MSA^- die einzige Quelle ist, kann Sulfat auch durch Seesalzaerosol oder durch die Oxidation von SO_2 anthropogenen oder vulkanischen Ursprungs in die Atmosphäre eingetragen werden. Mit SCATE (*Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment*) [Berresheim & Eisele, 1998] und ISCAT (*Investigation of Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere*) [Arimoto *et al.*, 2001] wurden in letzter Zeit Projekte durchgeführt, die sich verstärkt mit der Aufklärung des biogeochemischen Schwefelkreislaufes in der antarktischen Troposphäre beschäftigen.

Nitrat: Partikuläres Nitrat und auch HNO_3 sind stabile atmosphärische Endprodukte der NO_x -Oxidation (NO und NO_2) und werden durch Blitzentladung bzw. durch Absinken stratosphärischer Luftmassen (insbesondere durch Sedimentation polarer stratosphärischer Wolken [Wagenbach *et al.*, 1998b]) in die antarktische Troposphäre gebracht [Wolff, 1995]. Eine marine Quelle für Nitrat ist aufgrund fehlender Korrelationen mit dem Abstand zur Küste und der Höhe über dem Meeresspiegel auszuschließen [Minikin *et al.*, 1994]. Postdepositionale Effekte im Oberflächenschnee wie beispielsweise Reemission von HNO_3 [Wagnon *et al.*, 1999] oder auch photochemische Prozesse [Honrath *et al.*, 2000] stellen desweiteren eine Quelle für atmosphärisches Nitrat aerosol dar.

Mineralstaub: Verwitterung der Erdkruste hauptsächlich in ariden und semiariden Gebieten bildet die Quelle für Mineralstaubpartikel in der Atmosphäre. Diese sind typischerweise durch ihren hohen Gehalt an Silizium, Aluminium, Eisen, Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium charakterisiert. Untersuchungen zum Mineralstaubeintrag in die Antarktis haben eine hohe Variabilität des Eintrages gezeigt [Röthlisberger *et al.*, 2002b], wobei dieser Eintrag während glazialer Zeiträume stark erhöht war [Petit *et al.*, 1990]. Bisherige Studien gehen davon aus, dass der eingetragene Mineralstaub patagonischen Ursprungs nicht nur unter glazialen Bedingungen [Basile *et al.*, 1997] sondern auch unter rezenten Bedingungen [Lunt & Valdes, 2001] dominiert.

Anthropogene Quellen: Obwohl die Antarktis als von menschlichem Einfluss unberührtes Gebiet gilt [Legrand & Mayewski, 1997], konnten jedoch in Aerosolen bereits gegenüber der Erdkruste angereicherte Spurenelemente nachgewiesen werden. Hierbei handelt es sich hauptsächlich um Elemente, welche durch anthropogene Verbrennungsprozesse in die Atmosphäre gelangen, wie beispielsweise Blei, Zink oder Cadmium [Dick, 1991; Görlach, 1988].

2.3 Transport und Eintrag

Generell werden atmosphärische Aerosole von bodennahen Quellen in die Troposphäre emittiert. Dort sind sie den globalen Zirkulationsmustern unterworfen und werden sowohl horizontal als auch vertikal verteilt [Raes *et al.*, 2000]. Zusätzlich kann durch Vulkanausbrüche Aerosol bis in die Stratosphäre gelangen. Innerhalb der Stratosphäre wird vulkanisches Aerosol global verteilt und auch auf der antarktischen Eiskappe deponiert, wo aufgrund des stark erhöhten Aerosolgehaltes Informationen über solche Vulkanausbrüche gespeichert werden. Die Aufenthaltszeit der Partikel in der Atmosphäre steigt mit zunehmender Höhe, von einigen Tagen bis Wochen in der unteren Troposphäre (bis 3 km) über Monate in der oberen Troposphäre (3 bis 10 km) bis hin zu einem Jahr in der Stratosphäre [Junge, 1977].

Der antarktische Kontinent ist von einem Tiefdruckgürtel umgeben, der sogenannten polaren Tiefdruckrinne, in der sich Zykclone im Uhrzeigersinn parallel zur Küste um die Antarktis bewegen. Die zirkumpolare Tiefdruckrinne liegt im Mittel bei 65°S und ermöglicht einen meridionalen Austausch zwischen kontinentalen kalten Luftmassen zu niedrigeren Breiten und wärmeren feuchteren Luftmassen in das Innere der Antarktis [Schwerdtfeger, 1984].

Aufgrund der Eisbedeckung des antarktischen Kontinents gibt es hier kaum Quellen für primäres Aerosol [Shaw, 1979]. Eisfreie Gebiete sowie Forschungsstationen sind hinsichtlich ihrer Quellfunktion lediglich von lokaler Bedeutung. Der südliche Ozean stellt die dominierende Quelle für Aerosole in der antarktischen Atmosphäre dar und somit sind marine Aerosolspesies prozentual am häufigsten vertreten. Der Eintrag von kurzlebigen anthropogenen Spurenstoffen ist aufgrund der Distanz zu potentiellen Quellgebieten und der geringen Effizienz des Spurenstofftransportes in der atmosphärischen Grenzschicht sehr gering. Potentielle Quellregionen befinden sich wenigstens 20 Breitengrade vom Rande der Antarktis entfernt auf den umliegenden Kontinenten. Der meridionale Ferntransport von atmosphärischen Spurenstoffen in der Grenzschicht wird

durch effektive Verlustmechanismen im Bereich der zirkumpolaren Tiefdruckrinne blockiert. Somit kann atmosphärisches Aerosol, welches in mittleren Breiten gebildet worden ist, nur über Ferntransporte in der freien Troposphäre in die Antarktis transportiert werden. Jedoch erreicht nur ein geringer Teil der bodennah emittierten Aerosole und reaktiven Spurengase aufgrund der kurzen atmosphärischen Lebensdauer, die im Bereich von einigen Tagen liegt, die freie Troposphäre.

2.4 Größenverteilung

Atmosphärische Aerosole haben eine Größe von einigen Nanometern (nm) bis zu mehreren hundert Mikrometern (μm). Die für die physikalischen und chemischen Prozesse in der Atmosphäre relevanten Partikelgrößen der Aerosole liegen in einem Bereich von 1 nm bis 10 μm . Generell werden die Größenklassen der Aerosole als Mode bezeichnet und in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser D_p folgendermaßen eingeteilt [Seinfeld & Pandis, 1998]:

- Nukleations-Mode: $0.005 \mu\text{m} \leq D_p \leq 0.1 \mu\text{m}$
- Akkumulations-Mode : $0.1 \mu\text{m} \leq D_p \leq 2.5 \mu\text{m}$
- Coarse-Mode : $2.5 \mu\text{m} \leq D_p$

In der Nukleations-Mode überwiegt die Anzahl der Teilchen, jedoch beträgt die Aerosolmasse dieser Größenklasse lediglich einige Prozent der Gesamtaerosolmasse. Partikel in der Nukleations-Mode werden durch Kondensation und Nukleation gebildet und durch Koagulation mit größeren Teilchen wieder aus der Atmosphäre entfernt. Die Akkumulations-Mode trägt zum größten Teil der Aerosoloberfläche und zu einem substantiellen Teil auch zur Aerosolmasse bei. Die Partikel in der Akkumulations-Mode werden durch Koagulation von Teilchen aus der Nukleations-Mode bzw. durch Kondensation an bereits existierende Partikel gebildet. Die Coarse-Mode umfasst alle Teilchen, die größer als 2.5 μm sind. Generell entstehen die Partikel dieser Größenklasse mechanisch, beispielsweise durch Seaspray oder Winderosion. Partikel der Coarse-Mode werden hauptsächlich durch Sedimentation aus der Atmosphäre entfernt.

Grundsätzlich sind die Prozesse und Mechanismen, die zur Entfernung der Partikel aus der Atmosphäre dienen, größenfraktionierend. Sie sind am effektivsten am unteren und oberen Ende des Größenspektrums der Aerosole und ineffizient im Akkumulations-Bereich. Aus diesem Grunde haben diese Partikel wesentlich längere atmosphärische Aufenthaltszeiten als solche in der Nukleations- bzw. Coarse-Mode. Folgende schematische Abbildung soll noch einmal die Zusammenhänge zwischen Partikelbildung, Quellen und Senken und der Größenklassifikation des atmosphärischen Aerosols verdeutlichen.

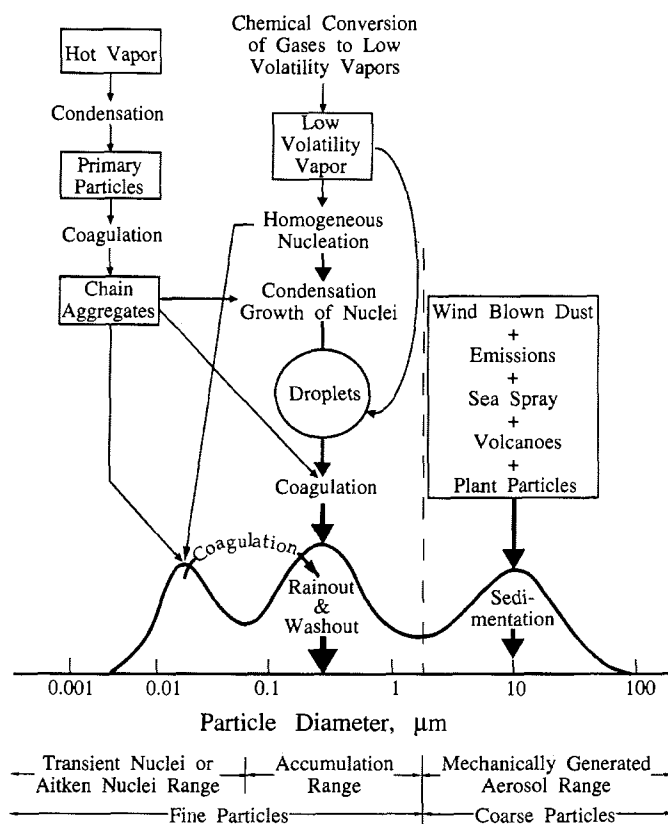


Abbildung 2-1: Idealisiertes Schema der Partikelgrößenklassen, Quellen, Partikelbildung und Entfernungsmechanismen des atmosphärischen Aerosols [Whitby & Cantrell, 1976].

2.5 Deposition

Generell werden zwei Kategorien zur Entfernung atmosphärischer Partikel unterschieden: Trockendeposition und Nassdeposition. Unter Trockendeposition versteht man den direkten Transfer von Aerosolen zur Erdoberfläche, welcher ohne eine Mitwirkung von Niederschlag vorstatten geht. Im Gegensatz dazu umfasst die Nassdeposition alle Prozesse, bei denen Aerosole mittels Niederschlag (z.B. Regen oder Schnee) aus der Atmosphäre entfernt werden [Seinfeld & Pandis, 1998].

2.5.1 Trockendeposition

Trockene Deposition erfolgt kontinuierlich im Gegensatz zu der mehr sporadisch auftretenden nassen Deposition. Es wird angenommen, dass dieser Prozess im wesentlichen aus drei Schritten besteht [Davidson, 1989; Davidson et al., 1996]:

Aerodynamischer Transport: Der Transport von Aerosolen aus der Atmosphäre in die laminare Grenzschicht (bzw. surface layer) kurz oberhalb der Bodenoberfläche kann

durch turbulente Eddy-Diffusion und durch Sedimentation erfolgen. Für schneebedeckte Oberflächen beträgt diese Grenzschicht nur einige wenige Millimeter über dem Boden. Unter der Eddy-Diffusion versteht man den Wind-Transport von Partikeln und auch Gasen von Orten höherer Konzentration zu Orten geringerer Konzentration. Sedimentation ist ein signifikanter Prozess für größere Partikel. Hierbei sinken die Partikel unter dem Einfluss der Gravitation und des Luftwiderstandes zu Boden. Bei einer Einstellung des Kräftegleichgewichtes ist die Beschleunigung gleich Null und die resultierende Geschwindigkeit ergibt die Sedimentationsgeschwindigkeit.

Grenzschicht-Transport: Der Transport durch die Grenzschicht erfolgt mit Hilfe von Diffusion (turbulente Eddy-Diffusion als auch molekulare Brownsche Diffusion), Abfangen (Interception), Einfangen (Impaction), Trägheitsabscheidung (Turbulent Inertial Deposition), Sedimentation oder durch Sorption von Gasen entweder direkt an der Oberfläche von Schneekristallen oder an der flüssigen Schicht (liquid layer) der Schneekristalle. Die Mechanismen des Grenzschicht-Transportes sind in Abbildung 2-2 veranschaulicht.

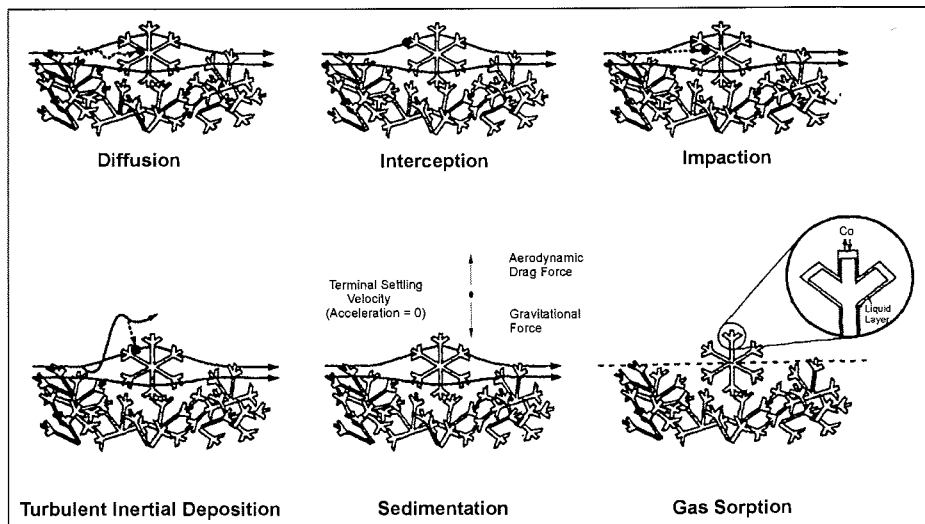


Abbildung 2-2: Mechanismen der Trockendeposition von Partikeln über Schneeoberflächen [Davidson et al., 1996].

Wechselwirkung auf der Oberfläche: Partikuläre Teilchen bleiben entweder einfach an der Schneeoberfläche haften oder werden irreversibel chemisch gebunden. Für lösliche Spezies besteht desweiteren die Möglichkeit der Auflösung in der flüssigen Schicht an den Schneekristallen. Gasförmige Substanzen können an der Schneeoberfläche adsorbiert oder auch chemisch gebunden werden. Im Falle von Schneeoberflächen sind Prozesse wie Resuspension von Partikeln oder Reemission von gasförmigen Verbindungen von großer Bedeutung. Hierdurch werden bereits deponiert Aerosole wieder in die Atmosphäre transferiert.

Die Depositionsgeschwindigkeit v_{dep} gibt an, mit welcher Geschwindigkeit ein Teilchen der Oberfläche entgegenstrebt. Jeder dieser drei Schritte ist mit einer Resistenz gegenüber dem Transport assoziiert, so dass die Depositionsgeschwindigkeit als Summe

reziproker Widerstände geschrieben werden kann:

$$v_{dep} = \frac{1}{r_t} = \frac{1}{r_a + r_b + r_c} \quad \text{Gleichung 2-1}$$

Darin sind r_a , r_b und r_c die mit dem aerodynamischen Transport, mit dem Grenzschicht-Transport und mit der Wechselwirkung auf der Oberfläche assoziierten Widerstände. Als r_t bezeichnet man den Gesamtwiderstand. Er wird in s cm^{-1} angegeben. Der Partikelfluss Φ [$\text{ng m}^{-2} \text{s}^{-1}$] basierend auf der Trockendeposition kann unter Kenntnis der Depositionsgeschwindigkeit v_{dep} [m s^{-1}] und der Luftkonzentration c_{air} [ng m^{-3}] nach folgender Gleichung bestimmt werden:

$$\Phi = v_{dep} \cdot c_{air} \quad \text{Gleichung 2-2}$$

2.5.2 Nassdeposition

Die Mechanismen der nassen Deposition von Aerosolen werden generell in drei Kategorien unterteilt [Davidson, 1989; Davidson et al., 1996]:

Aktivierung und Wachstum von Kondensationskernen (Nucleation-Scavenging): Die Kondensation von Wasserdampf an meist hygroskopischen Partikeln (Seesalz- oder Sulfataerosol) stellt den ersten Schritt zur Bildung von Kondensationskernen dar. Anschließend kommt es durch Diffusion von Wasserdampf zu einem Wachstum der Kondensationskerne, die sich letztendlich zu Schneeflocken bzw. Wolkenröpfchen zusammenschließen.

Prozesse innerhalb der Wolke (In-Cloud-Scavenging bzw. Rain-out): Die Aufnahme von Aerosolen oder Spurengasen an bereits existierenden Wolkenröpfchen, Eiskristallen, Schneeflocken oder Regentropfen innerhalb einer Wolke verläuft nach den gleichen Mechanismen wie bereits für die trockene Deposition beschrieben.

Prozesse unterhalb der Wolke (Below-Cloud-Scavenging bzw. Wash-out): Während des Niederschlages werden sowohl Partikel als auch gasförmige Substanzen durch fallende Regentropfen bzw. Schneeflocken aufgenommen und somit aus der Atmosphäre entfernt. Es gelten auch hier die gleichen Mechanismen für den Grenzschicht-Transport wie bei der Trockendeposition.

Generell ist zu bemerken, dass die meisten dieser Prozesse reversibel sein können, so dass beispielsweise durch Evaporation sich vorhandene Wolkenröpfchen oder Kondensationskerne wieder auflösen und die Aerosole keiner nassen Deposition unterliegen. Häufig wird die Effizienz der nassen Deposition über die Bestimmung des Scavenging-Verhältnisses ε ermittelt, welches nach:

$$\varepsilon = c_{snow} / c_{air} \quad \text{Gleichung 2-3}$$

definiert ist (c_{snow} = Konzentration im Niederschlag (Neuschnee), c_{air} = Konzentration in

der Luft). Die Einheiten werden so gewählt, dass ϵ eine dimensionslose Größe darstellt (ng g^{-1} Schnee / ng g^{-1} Luft).

2.6 Klimawirksamkeit troposphärischer Aerosole

Aerosole besitzen eine bedeutende Klimarelevanz, da sie den Strahlungshaushalt der Erde beeinflussen. Entscheidend für die Klimawirksamkeit der Aerosole sind deren chemische Zusammensetzung und Größenverteilung. Im Gegensatz zu den Treibhausgasen (z.B. CO_2), deren Wirkungsweise relativ gut verstanden wird, ist der Beitrag von troposphärischen Aerosolen zum Strahlungsbudget der Atmosphäre mit großen Unsicherheiten behaftet [IPCC, 2001]. Die Quantifizierung der Strahlungswirkung für Aerosole ist wesentlich komplexer als die der Treibhausgase, da die globale Aerosolverteilung eine starke räumliche und zeitliche Variabilität verbunden mit wesentlich geringeren Aufenthaltszeiten in der Atmosphäre aufweist. Demgegenüber sind die Treibhausgase relativ gleichförmig global verteilt und besitzen Verweilzeiten in der Atmosphäre von mehreren Jahren. Aus diesem Grund ist es wichtig, räumlich und zeitlich aufgelöste Informationen über den Aerosolhaushalt und die Strahlungseigenschaften des Aerosols zu erhalten, um die Klimawirksamkeit abschätzen zu können [Kaufman et al., 2002]. Von besonderer Bedeutung ist hierbei eine Unterscheidung zwischen natürlichen und anthropogen verursachten Aerosolen. Im jüngsten IPCC-Bericht von 2001 erschien die in Abbildung 2-3 dargestellte Übersicht über die Einflussfaktoren zum Strahlungsantrieb. Hinsichtlich der Klimawirksamkeit der Aerosole besteht weiterhin großer Forschungsbedarf, da das wissenschaftliche Verständnis auf diesem Gebiet momentan noch immer als unzureichend definiert wird.

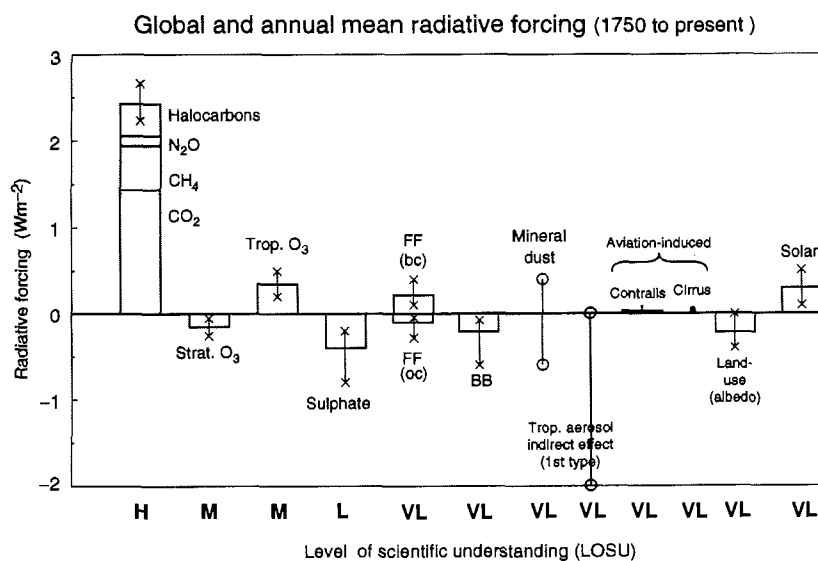


Abbildung 2-3: Einflussfaktoren zum Strahlungsantrieb und deren Unsicherheiten [IPCC, 2001]. Hierbei bedeuten im einzelnen: FF = fossil fuel burning, BB = biomass burning, bc = black carbon, oc = organic carbon, H = high, M = medium, L = low, VL = very low.

Die Wirkungsweise der Aerosole auf den Strahlungshaushalt der Erde wird in zwei Kategorien eingeteilt. Man unterscheidet zwischen dem direkten und dem indirekten Strahlungseffekt [Ramanathan et al., 2001]. Der direkte Einfluss der Aerosole auf das Strahlungsbudget der Erde ist durch deren Fähigkeit der Absorption und Rückstreuung kurzwelliger Sonnenstrahlung gegeben. Weiterhin kann auch die langwellige Rückstrahlung der Erde von Aerosolpartikeln absorbiert werden. Die indirekte Wechselwirkung beschreibt den Einfluss auf das Strahlungsbudget, der durch die Wechselwirkung von Aerosolen mit Wolken entsteht. Hierbei hängt die Anzahl und die Größe der Wolkentropfen u.a. von der Anzahl, Größe und der Löslichkeit der als Kondensationskerne zur Verfügung stehenden Aerosolpartikeln ab. Eine Erhöhung der Anzahl der Wolkentropfen führt zu einer erhöhten Reflexion der Solarstrahlung der Wolken und damit zu einer höheren planetaren Albedo. Dies wird im allgemeinen als erster indirekter Effekt bezeichnet. Unter dem zweiten indirekten Effekt versteht man den Einfluss der Veränderung der Tropfengröße auf die Niederschlagsbildung und die Verweilzeit der Wolken. Je kleiner die Wolkentröpfchen sind, desto geringer ist die Niederschlagswahrscheinlichkeit der Wolke und desto größer ist ihre Verweilzeit in der Atmosphäre. Dies führt weiterhin zu einer Erhöhung der Reflexion der solaren Strahlung. Globale Abschätzungen der Strahlungswirkung der Aerosole ergeben für den direkten Effekt einen Wert von -0.5 bis 0.2 W m^{-2} und für den indirekten Effekt einen Wert von $-1 \pm 0.5 \text{ W m}^{-2}$ [Ramanathan et al., 2001]. Diese Angaben sind allerdings mit großen Unsicherheiten behaftet. Jedoch wird davon ausgegangen, dass der Strahlungsantrieb der Aerosole negativ ist. Dieser kann dennoch den positiven Antrieb der Treibhausgase von $+2.4 \text{ W m}^{-2}$ [Ramanathan et al., 2001] nach dem heutigen Stand des Wissens zumindest global nicht kompensieren.

3 Charakterisierung der Messorte

3.1 Die Neumayer-Station

Das Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung betreibt seit 1992 die deutsche Überwinterungsstation Neumayer. Die Station ($70^{\circ}39'S$, $8^{\circ}15'W$) liegt 42 m über NN auf dem Ekström-Schelfeis im nordöstlichen Bereich des Weddellmeeres (siehe Abbildung 3-1). Diese Station setzt das wissenschaftliche Programm der von 1981 - 1992 betriebenen Georg-von-Neumayer-Station ($70^{\circ}37'S$, $8^{\circ}22'W$) fort. In ca. 6.5 km Entfernung in östlicher Richtung befindet sich die Atka-Bucht, eine natürliche Einbuchtung im Schelfeis, welche nur in den Monaten Januar bis März fast komplett eisfrei wird. In der übrigen Zeit des Jahres bedeckt bis zu 1.5 m dickes Meereis die Bucht. Jedoch können Polynias (Spalten offenen Wassers) unabhängig von der Jahreszeit durch starke westliche Winde entstehen. Ungefähr 7 km nordöstlich der Neumayer-Station befindet sich eine Kaiserpinguin-Kolonie mit mehreren tausend Tieren, wobei einzelne Pinguine gelegentlich während der Sommersaison an der Station anwesend und somit als lokale Quelle insbesondere für Ammonium-Emissionen zu betrachten sind [Legrand et al., 1998].

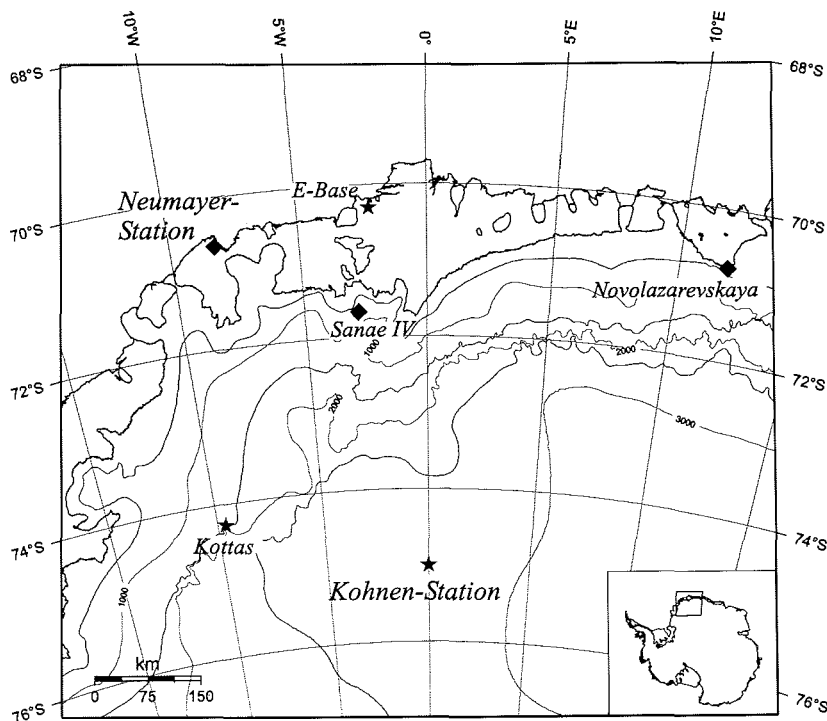


Abbildung 3-1: Die geographische Lage der deutschen Forschungsstationen Neumayer und Kohnen, sowie der in der Nachbarschaft befindlichen Forschungsstationen. Ganzjährig besetzt (markiert als ♦) sind neben Neumayer die südafrikanische Station SANAE IV und die russische Station Novolazarevskaya, als Sommerstationen (markiert als ★) fungieren neben Kohnen das Kottas-Camp und E-Base.

Seit 1983 betreibt das Alfred-Wegener-Institut in Zusammenarbeit mit dem Institut für Umweltphysik der Universität Heidelberg das luftchemische Spurenstoffobservatorium (siehe Abbildung 3-2), an dem kontinuierlich Messungen unter anderem der chemischen Zusammensetzung des antarktischen Küstenaerosols durchgeführt werden. Der so gewonnene Datensatz luftchemischer Zeitreihen ist in der Länge einmalig für den Bereich der Küstenantarktis. Die Ergebnisse dieser Langzeituntersuchungen sind 1998 in dem Sonderband *Coastal Antarctic Aerosol and Snowfall Chemistry* im *Journal of Geophysical Research* zusammengefasst [Legrand *et al.*, 1998; Legrand & Pasteur, 1998; Minikin *et al.*, 1998; Wagenbach *et al.*, 1998a].

Das Spurenstoffobservatorium der Neumayer-Station befindet sich 1500 m in südlicher Richtung von der Hauptstation, in einem als Reinluftsektor ausgewiesenen Gebiet. So wird sichergestellt, dass Kontaminationen bedingt durch Stationsabgase nahezu ausgeschlossen werden können, da nördliche Winde selten auftreten. Neben der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung von Aerosolen dient das wissenschaftliche Programm der Neumayer-Station unter anderem der Untersuchung der Spurengaszusammensetzung, der Größenverteilung der Aerosole sowie deren optischer Dicke. Das komplette Programm des Spurenstoffobservatoriums ist auf den Internetseiten des Alfred-Wegener-Instituts aufgelistet¹.

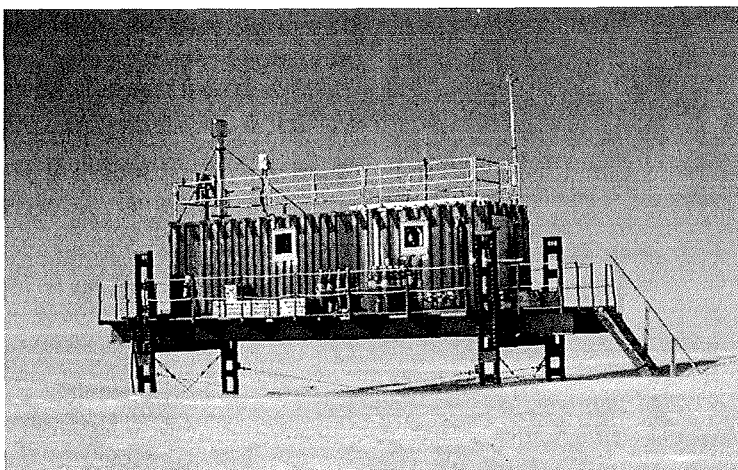


Abbildung 3-2: Das Spurenstoffobservatorium der Neumayer-Station, Dezember 2001.

3.2 Die Kohnen-Station

Im Rahmen des *European Project for Ice Coring in Antarctica* (EPICA), einem gemeinsamen Programm der *European Science Foundation* (ESF) und der *Europäischen Union* (EU) werden zwei Eiskerntiefbohrungen in der Antarktis gemeinsam von 10 europäischen Staaten² durchgeführt. Das Ziel von EPICA ist es, hochaufgelöste Klimadatensätze von der Antarktis zu erhalten, welche mit bereits vorhandenen Datensätzen

¹ Unter: [http://www.awi-bremerhaven.de/GPH/SPUSO.html#Scientific program](http://www.awi-bremerhaven.de/GPH/SPUSO.html#Scientific%20program).

² Belgien, Dänemark, Frankreich, Deutschland, Italien, Niederlande, Norwegen, Schweden, Schweiz und Großbritannien

der Antarktis und Grönlands verglichen werden sollen. Eine der Tiefbohrstationen befindet sich an Dome Concordia (Dome C), die zweite Tiefbohrung wird auf dem Plateau von Dronning Maud Land, an der Kohnen-Station, abgeteuft.

Für den Dome C Bohrkern erwartet man aufgrund einer Eismächtigkeit von 3250 ± 25 m [Tabacco *et al.*, 1998] und einer geringen Akkumulationsrate von $\sim 27 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ [Schwander *et al.*, 2001] einen Klimadatensatz, der mehr als 800 000 Jahre umspannen könnte [Wolff *et al.*, 2002b]. Die Bohraktivitäten starteten im Südsommer 1997-98 und erste Ergebnisse sind bereits publiziert [Mulvaney *et al.*, 2000; Röhlisberger *et al.*, 2000; Wolff *et al.*, 1999].

Über den Atlantischen Ozean können Klimasignale der Nord- und Südhemisphäre miteinander gekoppelt sein [Stocker, 2000]. Um das genauer zu untersuchen wird der zweite EPICA Kern in dem atlantischen Sektor der Antarktis, in Dronning Maud Land, gebohrt. Eine relativ hohe Akkumulationsrate von $\sim 62 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ [Oerter *et al.*, 2000] und eine Eismächtigkeit von ~ 2750 m [Steinhage, 2001] erlauben im Vergleich zu Dome C eine bessere zeitliche Auflösung des Eiskerns mit Rückschlüssen auf die Klimageschichte der letzten ~ 200 000 Jahre.

Luftgetragene Radaruntersuchungen [Steinhage, 2001] und Studien zur Bestimmung der Akkumulationsraten [Oerter *et al.*, 2000] in DML haben gezeigt, dass die beste Stelle für eine Tiefbohrung bei $75^{\circ}00.10'S$ und $0^{\circ}04.07'E$ liegt (vgl. Abbildung 3-1). Mit dem Beginn der Bohraktivitäten in DML im Südsommer 2000/01 betreibt das AWI hier die deutsche Forschungsstation Kohnen.

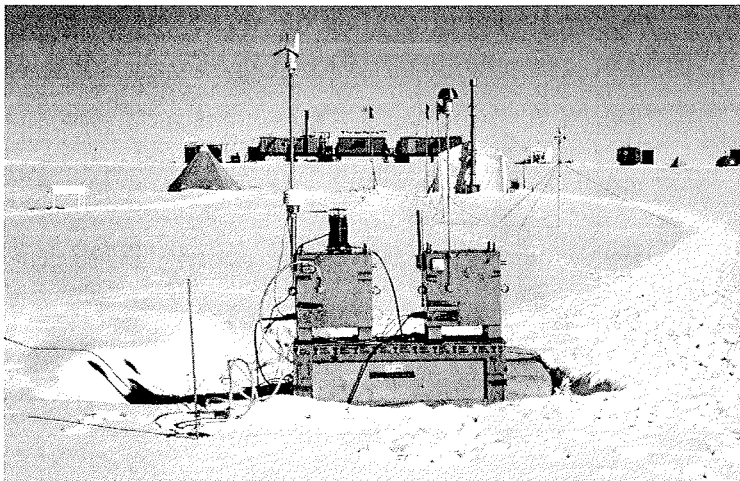


Abbildung 3-3: Die Aerosolprobenahmestelle im Reinluftsektor der Kohnen-Station während der Sommerkampagne 2002.

Die Kohnen-Station befindet sich auf dem Plateau von Dronning Maud Land, dem Amundsenisen, auf einer Höhe von 2982 m über NN. Die Entfernung zur Küste beträgt ~ 550 km. Die Kohnen-Station ist nur im Südsommer für einige Wochen besetzt, in der Regel von Mitte Dezember bis Mitte Februar. Die atmosphärenchemischen Messungen dieser Arbeit wurden ca. 300 m nordöstlich der Kohnen-Station durchgeführt (siehe

Abbildung 3-3). Dadurch wurde sichergestellt, dass Kontamination durch Stationsabgase selten ist, da kaum Winde aus westlichen Richtungen auftreten. Zusätzlich ist dieses Gebiet als Reinluftsektor ausgewiesen, Fahrzeugverkehr und andere luftverschmutzende Prozesse sind streng limitiert.

3.2.1 Grundlagen zur lokalen Meteorologie

Das Institut für Meeres- und Atmosphärenforschung der Universität Utrecht (IMAU) betreibt in Kooperation mit dem AWI neun automatische Wetterstationen (AWS) in Dronning Maud Land auf einem Gebiet zwischen 15°W-15°E und 72°S-76°S. Die AWS9 befindet sich ungefähr 2 km westlich der Kohnen-Station auf dem Antarktischen Plateau bei 0°E und 75°S und liefert seit Ende 1997 ganzjährig Daten über die meteorologischen Verhältnisse im Untersuchungsgebiet. Eine Auswertung der Daten liegt für den Zeitraum von 1998 bis 2000 vor [Reijmer, 2001], die im folgenden kurz zusammengefasst wird.

Das Wetter in Dronning Maud Land wird ganzjährig von einer Kombination sowohl von vorherrschenden katabatischen Winden als auch synoptischen Winden, angetrieben durch von Westen nach Osten meist parallel zur Küste wandernden Zyklonen, beeinflusst. Das Untersuchungsgebiet liegt südlich der zirkumpolaren Tiefdruckrinne (60°S–70°S) mit vorherrschenden Winden aus nordöstlicher Richtung. Dies zeigt auch die Windrichtungsstatistik in Abbildung 3-4, die aus 2-Stundenmitteln erstellt wurde. Ein Maximum bei ~60° ist erkennbar, verbunden mit einer hohen Richtungskonstante von ~0,9, welche die hohe Bevorzugung der Hauptwindrichtung widerspiegelt.

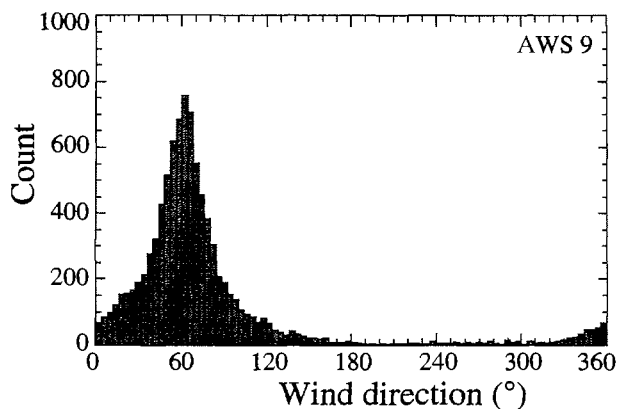


Abbildung 3-4: Häufigkeitsverteilung der Windrichtung für AWS9 für den Zeitraum 1998 – 2000 [Reijmer, 2001].

Die mittlere jährliche Windgeschwindigkeit beträgt ~4.5 m, wobei diese geringe Geschwindigkeit und Variabilität, verglichen mit Küstenstationen, auf geringeren Einfluss von großräumigen geostrophischen Winden zurückzuführen ist. In den Sommermonaten ist ein Tagesgang mit Maxima gegen 12 UTC und Minima zwischen 20 und 0 UTC zu beobachten.

Die dreijährige Jahresdurchschnittstemperatur an der Kohnen-Station beträgt -46°C . Im sommerlichen Maxima erreichen die Temperaturen Werte um -30°C , im Winter können sie bis auf -70°C absinken. Insbesondere im Winter ist die Variabilität sehr groß, da die meridionalen und vertikalen Gradienten am größten sind. Schwankungen von 20°C bis 30°C innerhalb weniger Tage sind dann keine Seltenheit. Ein ausgeprägter Tagesgang ist im Januar zu erkennen, mit maximalen Werten gegen 16 UTC und minimalen Werten gegen 4 UTC.

Die jährlichen Durchschnittswerte des Luftdrucks liegen in einem Bereich von 672.3 hPa bis 675.3 hPa, wobei tägliche Variabilitäten hauptsächlich auf mesoskalige Drucksysteme zurückzuführen sind [Parish, 1982]. Änderungen auf einer größeren Zeitskala werden mit Phänomenen wie der *Semi-Annual Oscillation* (SAO) des Drucksignals in Verbindung gebracht [Van Loon, 1972].

Da die Temperaturen permanent unter dem Gefrierpunkt liegen, fallen Niederschläge ausschließlich in Form von Schnee. Untersuchungen dazu haben ergeben, dass der meiste Niederschlag generell im Winter bei geringer mittlerer Feuchte der Luft auftritt [Bromwich, 1988]. Episodische Schneefallereignisse in Verbindung mit Zyklonen oder Wetterfronten sind größtenteils, bedingt durch die Topographie, auf Bereiche der antarktischen Küstengebiete beschränkt, hingegen nimmt mit zunehmender Höhe im Inneren der Antarktis der relative Anteil des Niederschlages in Verbindung mit Wolken ab und die Deposition von Eiskristallen bei klarem Himmel zu [Bromwich, 1988]. Im Untersuchungsgebiet in DML liefern viele kleinere Niederschlagsereignisse einen vergleichbaren, wenn nicht geringeren Beitrag, zur Akkumulation wie einige wenige größere Ereignisse [Noone et al., 1999; Reijmer & Van den Broeke, 2000]. Im Jahr 1998 haben beispielsweise hier vier Hauptschneefallereignisse einen Gesamtbeitrag von $\sim 80\%$ des Jahresniederschlages geliefert [Reijmer & Van den Broeke, 2000].

3.2.2 Trajektorien-Analysen

Kenntnisse über den Ursprung von Luftmassen können mittels Trajektorienrechnungen erhalten werden. Eine Trajektorie stellt den aus meteorologischen Messungen abgeschätzten Weg eines infinitesimalen Luftpaketes dar. Es können unterschiedliche Typen von Trajektorien kalkuliert werden, z. B. isentropisch (entlang Oberflächen konstanter potentieller Temperatur), isobar (entlang Oberflächen konstanten Druckes) oder dreidimensional. Das letztere Modell nähert sich am besten an den wahren dreidimensionalen Transportweg der Luftmasse an [Stohl, 1998], da diabatische Prozesse und vertikale Bewegungen (wie auch Windscherung) im Modell berücksichtigt werden [Kottmeier & Fay, 1998].

Vom Deutschen Wetterdienst werden routinemäßig 5-Tage-Rückwärtstrajektorien basierend auf einer Berechnung von dreidimensionalen Windfeldern durch das numerische Wettervorhersagemodell des DWD für die Neumayer- und Kohnen-Station erstellt. Das DWD-Modell hat seinen Ursprung in dem globalen Modell des *European Centre for Medium-Range Weather Forecasts* (ECMWF). Die horizontale Auflösung des Modells beträgt 200 km, in der Vertikalen werden 19 Schichten aufgelöst. Die Modellrechnungen werden im Abstand von 6 Stunden mit Beobachtungsdaten der Windkomponenten abgeglichen. Rückwärtstrajektorien werden zweimal täglich (0 und 12 UTC) für Ankunftshöhen erstellt, die den Hauptdruckflächen entsprechen. Zusätzlich stehen

bodennahe Trajektorien mit einem Ankunftsniveau von ~50 m oberhalb der Oberfläche zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit werden auch Trajektorien-Analysen verwendet, welche vom *Königlichen Niederländischen Meteorologischen Institut* (KNMI) zur Verfügung gestellt wurden. Auch dieses Modell (TRAJKS) basiert auf dem numerischen ECMWF-Modell, allerdings mit einer höheren zeitlichen und räumlichen Auflösung. Vergleichsuntersuchungen verschiedener Trajektorienmodelle basierend auf den ECMWF-Daten haben ergeben, dass die ermittelten Trajektorien eine sehr gute Übereinstimmung zeigen (Abweichungen <2% für die mittlere Entfernung zwischen Start- und Endposition nach 48 Stunden). Verglichen mit anderen Fehlerquellen (z.B. Ungenauigkeiten bei den Eingabedaten der Windfelder) sind die Differenzen der verschiedenen Trajektorienmodelle wesentlich geringer [Stohl *et al.*, 2001].

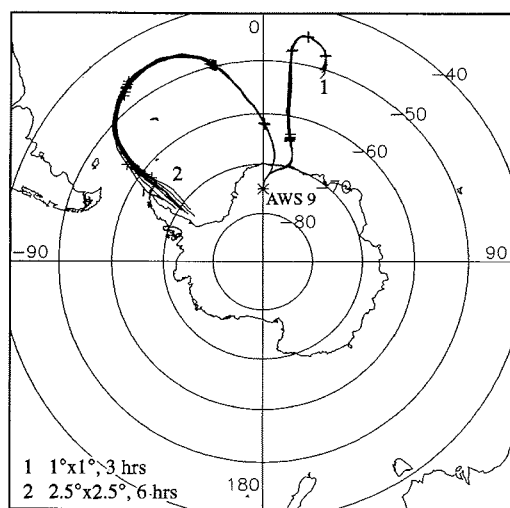


Abbildung 3-5: 5-Tage-Rückwärtstrajektorien für AWS9 (DML05) für den 14.05.1998, 0 UTC, kalkuliert für 2 unterschiedliche räumliche und zeitliche Auflösungen (1: $1^\circ \times 1^\circ$, 3h; 2: $2.5^\circ \times 2.5^\circ$, 6h). Zusätzlich sind für jeden Startpunkt Trajektorien gezeigt, welche jeweils 0.1° weiter nörd-, süd-, öst- und westlich von AWS9 sowie 5 hPa über und unter der Originaltrajektorie starten [Reijmer, 2001].

Abbildung 3-5 zeigt beispielhafte Trajektorien für den Startpunkt AWS9, basierend auf dem KNMI-Trajektorienmodell [Reijmer, 2001]. Diese Abbildung zeigt die Empfindlichkeit des Modells in bezug auf die räumliche und zeitliche Auflösung der Eingabewindfelder und auf geringe Änderungen in den Startpunkten der Kalkulationen. Berechnungen von Trajektorien sind extrem abhängig von den Eingabedaten des Windfeldes für das Modell und somit sind Ungenauigkeiten dieser Parameter die größte Fehlerquelle [Stohl, 1998]. Untersuchungen zur Genauigkeit von Trajektorien zeigen, dass die Endpunkte bei 5-Tage-Rückwärtskalkulationen um bis zu 1000 km voneinander abweichen können [Kahl *et al.*, 1989; Stohl *et al.*, 1995]. In Wirklichkeit kann die Unsicherheit bei der Kalkulation von Rückwärtstrajektorien viel größer sein, da Diskrepanzen zwischen den analysierten und realen Windfeldern bestehen und konvektive Wettersysteme (z. B. Fronten) auftreten. Ein zusätzliches Problem der Trajektorienmethode stellt die Tatsache dar, dass hierbei nicht die Spurenstoffe selbst, sondern einzelne Luftpakete auf ihrem Weg verfolgt werden, was die Suche nach den Quellgebieten verkomplizieren kann, da hierbei Prozesse wie Kondensation, Evaporation, Deposition und Reaktion in

der Regel nicht in Betracht gezogen werden. Trotz der relativ hohen Unsicherheiten können Trajektorienuntersuchungen wertvolle Hinweise auf den Luftmassenursprung liefern, sofern man sich dieser Interpretationsschwierigkeiten bewusst ist.

3.2.3 Luftmassentransport zur Kohnen-Station

Wie bereits in Abschnitt 3.2 erwähnt wurde, erwartet man mit Hilfe des EPICA-DML Eiskerns eine Verknüpfung der Klimadatenätze antarktischer und grönländischer Eiskerne aufgrund der geographischen Lage im Einflussgebiet des Atlantischen Ozeans, welcher als bedeutend in bezug auf die interhemisphärische Kopplung von Klimaschwankungen betrachtet wird [Stocker, 2000]. Tatsächlich sind ~60% aller an DML05 ankommenden Trajektorien, welche mit Schneefall assoziiert sind, drei bis fünf Tage vor der Ankunft im Bereich des Atlantischen Ozeans lokalisiert [Reijmer *et al.*, 2002].

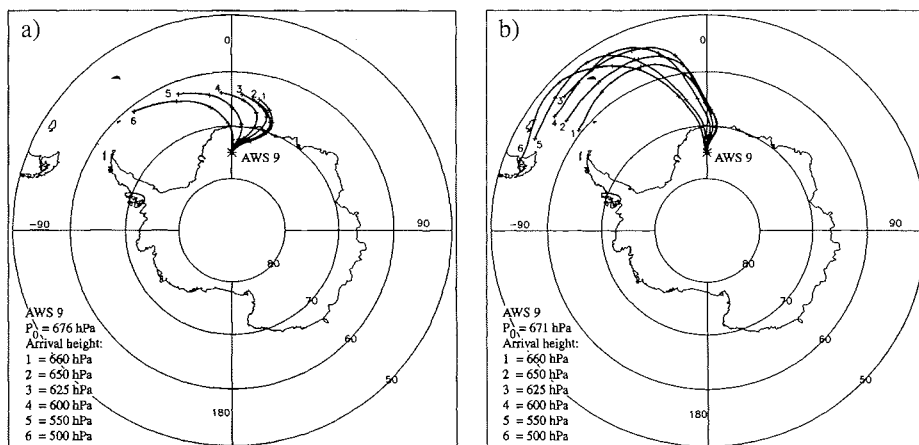


Abbildung 3-6: a) Mittlere 5-Tages-Rückwärtstrajektorien für AWS9 für 1998 und 6 unterschiedliche Druckniveaus über der Oberfläche; b) wie a) aber nur Berücksichtigung von Trajektorien mit Schneefall bei der Ankunft [Reijmer & Van den Broeke, 2000].

Einen Blick auf die Luftmassenherkunft an der Kohnen-Station für das Jahr 1998 bietet Abbildung 3-6. Gezeigt sind hier mittlere Trajektorien ohne (Abbildung 3-6a) und mit Schneefallereignissen (Abbildung 3-6b) bei der Ankunft an der AWS9 für 6 unterschiedliche Ankunftsniveaus. Beide Trajektorienklassen zeigen eine zyklonische Krümmung, welche den großen Einfluss von Zyklonen auf dem Weg von Luftpaketen in der antarktischen Küstenregion widerspiegelt [Reijmer & Van den Broeke, 2000]. Der Krümmungsradius und die Distanz der Trajektorien vergrößern sich mit zunehmender Ankunftshöhe (Level 1-6) aufgrund steigender Advektions- und Windgeschwindigkeiten, so dass die Luftmassenursprünge weiter in den Nordwesten verlagert werden [Reijmer *et al.*, 2002]. Die Schneefalltrajektorien (siehe Abbildung 3-6b) entspringen hingegen noch weiter im Nordwesten verglichen mit den Trajektorien ohne Schneefall und ihre mittlere Entfernung ist rund doppelt so groß (3000-4000 km vs. 1500-2000 km).

Im Mittel liegen die Schneefalltrajektorien auf einem höheren Druckniveau und haben einen höheren Bodendruck auf ihrem Weg, da dieser dichter am Meeresspiegelniveau verläuft. Im Gegensatz dazu verlaufen die Trajektorien ohne Schneefall länger über dem Kontinent, was durch ein geringeres Boden- und Trajektoriendruckniveau, wie in Abbildung 3-7 gezeigt ist, reflektiert wird [Reijmer & Van den Broeke, 2000].

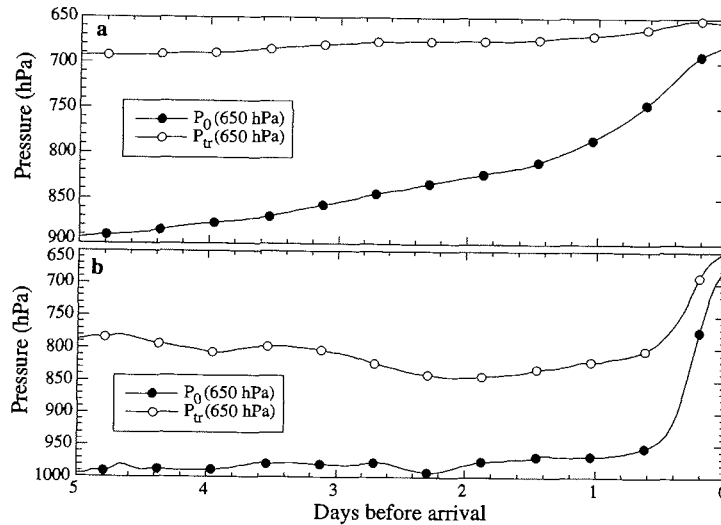


Abbildung 3-7: Mittlere vertikale Druckänderung der an AWS9 bei 650 hPa ankommenden Trajektorien als Funktion der Zeit (Tage vor Ankunft), a) Trajektorien ohne Schneefall und b) Trajektorien mit Schneefall. P_0 = mittlerer Druck an der Oberfläche, P_{tr} = mittlerer Druck der Trajektorie [Reijmer & Van den Broeke, 2000].

4 Probenmaterial und Messmethoden

Dieses Kapitel beinhaltet eine Zusammenstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Daten. Hierbei handelt es sich zum Teil um Messdaten, die während zweier Feldkampagnen (EPICA VI und VII – vom 11.1. bis zum 4.2. 2001 bzw. vom 8.1. bis zum 11.2. 2002) in der Antarktis gewonnen wurden, zum Teil aber auch um bereits vorhandenes Probenmaterial vorhergehender Kampagnen (EPICA V und Überwinterung 1999/2000 – vom 6.1. bis zum 6.2. 2000 bzw. von März 1999 bis Februar 2000). Desweiteren werden hier die Probenahme, Probenaufbereitung und die Analytik bzw. Berechnungen der Ergebnisse ausführlich beschrieben.

4.1 Probenmaterial

In folgender Tabelle 4-1 wird eine Übersicht über das vollständige Datenmaterial dieser Arbeit gegeben. Aufgelistet sind die zeitliche Auflösung, der Zeitraum und die untersuchten Komponenten der jeweiligen Probenkategorie.

Tabelle 4-1: Zusammenstellung des Datenmaterials.

Kategorie	zeitliche Auflösung	Zeitraum	untersucht auf:
AEROSOL			
• <i>Kohnen-Station</i>			
- Low-Volume Besaugung	1 Tag	6.1. – 6.2. 2000 11.1. – 4.2. 2001 8.1. – 11.2. 2002	Ionen
- Gradientenmessungen	1 Tag	8.1. – 11.2. 2002	Ionen
- Denudermessungen	2-3 Tage	11.1. – 4.2. 2001 8.1. – 11.2. 2002	HNO ₃ , MSA
- Sonnenphotometermessungen	<1 Tag	13.1. – 9.2. 2002	AOD Größenverteilung
• <i>Neumayer-Station</i>			
- High-Volume Besaugung	7 bis 14 Tage	Mär.'99–Feb.'00	Ionen Spurenelemente
- Sonnenphotometermessungen	<1 Tag	13.1. – 9.2. 2002	AOD Größenverteilung
SCHNEE			
• <i>Kohnen-Station</i>			
- Oberflächenschnee	1 Tag	11.1. – 4.2. 2001 8.1. – 11.2. 2002	Ionen
- Neuschnee	<1 Tag	11.1. – 4.2. 2001 8.1. – 11.2. 2002	Ionen
- Schneeschacht	-	8.1. – 11.2. 2002	Ionen, ² H, ¹⁸ O

Die ionischen Komponenten der Aerosol- (siehe Absatz 4.2.1) und Schneeproben (siehe Absatz 4.2.2) sind Methansulfonat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium. Sie wurden ionenchromatographisch (siehe Absatz 4.3) bestimmt. Zu den mittels ICP-MS (Induktiv gekoppeltes Plasma – Massenspektrometrie – siehe Absatz 4.4) nachgewiesenen Spurenelementen der HV-Aerosolbeprobung (siehe Absatz 4.2.1) gehören die Elemente Lithium, Strontium, Aluminium, Eisen, Selen, Mangan, Blei, Vanadium, Rubidium, Chrom und Kobalt. Die Bestimmung der AOD (optische Dicke des Aerosols) erfolgte mittels Sonnenphotometermessungen (siehe Absatz 4.5). Mit Hilfe des Invertieralgorithmus des CIRATRA-Programms ist eine Ermittlung der Größen- und Volumenverteilung des Aerosols innerhalb der gesamten Luftsäule möglich (siehe Absatz 4.5.2.3). Die einzelnen Probenahmetechniken und Analysemethoden sind im folgenden erläutert.

4.2 Probenahme und Probenvorbereitung

4.2.1 Aerosole

Low-Volume (LV) Aerosolsammlung

Die Aerosolsammlungen an der Kohnen-Station in Dronning Maud Land wurden mittels eines zweistufigen Filtersystems, bestehend aus einem Teflonfilter (*Gelman Sciences*) und einem Nylonfilter (*Nylasorb*) mit jeweils 47 mm Durchmesser und einer Porengröße von 1 μm , realisiert. Diese Filterkombination wurde gewählt, da hiermit eine differenzierte Probenahme der partikelgebundenen Aerosolfraktion (Teflonfilter) und azider Gasphasenfraktion (HCl und HNO_3 – Nylonfilter) ermöglicht wird. Der Nachteil beim Gebrauch der Nylonfilter liegt in der nicht 100%igen Effizienz für die Gase. Die Filter wurden im allgemeinen für 24 Stunden besaugt. Während der Feldkampagne 1999/2000 (EPICA V) wurde ein netzunabhängiger Aerosolsammler betrieben. Die Energieversorgung erfolgte mittels zweier 53 Watt Solarpanels, zwischengepuffert über zwei Bleiakkus [*Minikin, 1995*]. Die mittlere Flussrate betrug $\sim 0.35 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Während der folgenden beiden Kampagnen (EPICA VI und EPICA VII) standen zwei Aerosolsammler vom Typ ISAP[®] 1050 mit einem PM_{10} Filterkopf (*Fa. Schulze Automatisierungstechnik*), welche für die speziellen Bedürfnisse einer Anwendung in polaren Gebieten ausgerichtet waren, zur Verfügung (siehe Abbildung 4-1). Ausgestattet waren diese mit Sensoren für Temperatur-, Druck-, Feuchte- und Windmessungen. Mittels eines Notebooks und der Software ISAP AERO[®] konnten die Aerosolsammler angesteuert und Daten ausgelesen werden. Zur Kontaminationsvermeidung während der Probenahme wurden verschiedene Maßnahmen ergriffen. Zum einen befand sich die Aerosolprobenahmestelle im Reinluftsektor in einer Entfernung von ca. 300 Metern von der Kohnen-Station (siehe Abbildung 3-3). Hier sind luftverschmutzende Prozesse, wie Fahrzeugverkehr, Rauchen u.ä. strengstens limitiert. Aufgrund der hohen Windrichtungskonstanz an diesem Ort (siehe 3.2.1) wurden die Messungen recht selten durch Abgasfahnen der Station beeinflusst. Für den Fall, dass die Windrichtung außerhalb des erlaubten Sektors (Öffnungswinkel $\pm 90^\circ$ von der Hauptwindrichtung) und die Windgeschwindigkeit unterhalb des Schwellenwertes von 1 m s^{-1} war, wurden die Pumpen automatisch abgeschaltet. Die mittlere Flussrate bei diesen Aerosolsammlern betrug $\sim 2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Die Filterwechsel erfolgten stets mit Schutzanzug und PE-Handschuhen. Die

dafür benötigten Kunststoffpinzetten wurden vor Gebrauch mit Isopropanol gründlich gereinigt. Nach dem Filterwechsel wurden die Filter separat in Polyethylen(PE)-Dosen (Packard, 20 mL) verpackt und eingeschweißt.

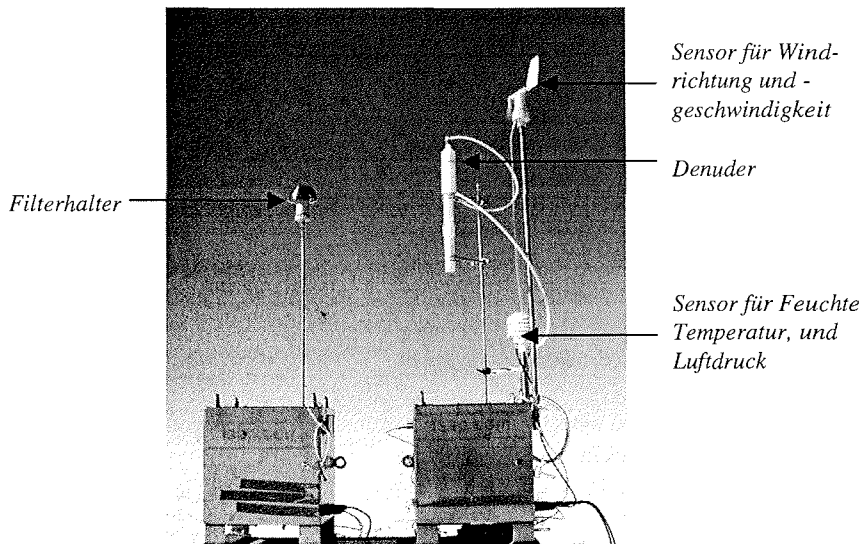


Abbildung 4-1: Low-Volume Aerosolsammler ISAP® 1050. Der rechte Aerosolsammler ist ausgestattet mit Sensoren für Temperatur, Druck, Feuchte, Windgeschwindigkeit und -richtung. Desweiteren ist rechts eine Denuderbeprobung zu sehen, links eine Aerosolsammlung mittels PM_{10} Filterhalter.

Die Aufarbeitung der Filter erfolgte im Heimlabor in Bremerhaven in mehreren Schritten. Nur die Extraktion der Filterserie 2000 erfolgte an der Neumayer-Station, aufgrund der auftretenden Blanks, insbesondere für Methansulfonat (siehe 4.3.2) wurde jedoch bei den anschließenden Filterserien darauf verzichtet. Als erstes wurden die Aerosole extrahiert. Hierzu wurde zu dem Aerosolfilter ca. 20 mL Milli-Q Wasser gegeben. Die Teflonfilter wurden vorher mit $\sim 200 \mu\text{L}$ Isopropanol versetzt, um eine gleichmäßige Benetzung der Filter zu gewährleisten. Danach erfolgte eine Behandlung im Ultraschallbad für 3×5 Minuten, gefolgt von gleichmäßigem Schütteln der Aerosolextrakte über Nacht auf dem Laborrüttler.

Zur abschließenden Bestimmung der Aerosolkonzentration muss eine Volumenkorrektur erfolgen. Hierbei wird das Besaugungsvolumen im Hinblick auf die Temperatur und den Druck während der Probenahme mit Hilfe des idealen Gasgesetzes auf Standardbedingungen normiert:

$$V_{\text{korr}} = \frac{p_M}{T_M} \cdot V \cdot \frac{T_0}{p_0} \quad \text{Gleichung 4-1}$$

Hierbei ist V_{korr} das korrigierte Volumen unter Standardbedingungen, p_M und T_M die Druck- und Temperaturmittelwerte während der Besaugung, V das Besaugungsvolumen, T_0 die Standardtemperatur 273 K und p_0 der Standarddruck 1013.25 hPa.

Nach der Volumenkorrektur können die Rohdaten der Aerosolextraktmessungen in Konzentrationen umgerechnet werden:

$$C_{\text{Luft}} = \frac{C_{\text{Extrakt}} \cdot V_{\text{Extrakt}}}{V_{\text{korr}}} \quad \text{Gleichung 4-2}$$

Wobei C_{Luft} die Aerosolkonzentration [ng/m^3], C_{Extrakt} das Mischungsverhältnis der Komponente im Aerosolextrakt [ppb], V_{Extrakt} das Extraktionsvolumen [mL] und V_{korr} das korrigierte Besaugungsvolumen [m^3] sind.

Die Filtereffizienz der Aerosolbesaugung der Nylonfilter wurde für Chlorid mit einem Wert von 67% und für Nitrat mit einem Wert von 90% berücksichtigt [Jones et al., 1999]. Die Aerosolproben wurden ionenchromatographisch auf die Komponenten Methansulfonat, Chlorid, Nitrat, Sulfat, Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium untersucht (siehe 4.3). Generell wurden die Werte der Filterblanks (siehe 4.3.2) vom gemessenen Signal subtrahiert, um die Aerosolkonzentration zu bestimmen.

High-Volume (HV) Aerosolsammlung

Für diese Arbeit stand eine High-Volume-Aerosolfilterserie von der Neumayer-Station im Zeitraum der Überwinterungskampagne 1999 - 2000 zur Verfügung. Die Aerosolbesaugung wurde im Spurenstoffobservatorium der Neumayer-Station während der Überwinterung 1999/2000 durchgeführt. Der Aerosolsammler ist ein High-Volume-System mit einer Flussrate von $120 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Der Ansaugkamin befindet sich ca. 7 m über dem Boden. Zur Probenahme wurden zwei vorgereinigte Cellulose Filter (*Whatman 541*) in Reihe mit einem Durchmesser von 24 cm verwendet. Die Sammelzeit betrug im Mittel 7 Tage, entsprechende Luftvolumina lagen um 15000 m^3 . Einzelheiten der High-Volume-Aerosolbeprobung des Spurenstoffobservatoriums der Neumayer-Station sind in der Literatur nachzulesen [Görlach, 1988; Wagenbach et al., 1988; Wolff et al., 1998b].

Die High-Volume-Filter wurden hinsichtlich der ionischen Zusammensetzung mittels Ionenchromatographie und des Spurenelementsignals mittels ICP-Massenspektrometrie untersucht (siehe Tabelle 4-1). Dafür war es erforderlich, die Filter in entsprechende Aliquote zu unterteilen. Dies geschah unter einer Reinluftwerkbank (cleanbench US class 100) unter Benutzung von mit Isopropanol gereinigten Pinzetten und Keramikscheren. Für die IC-Analyse wurde ca. 1/6 jedes Filters aliquotiert, kleingeschnitten und in 60 mL Nalgene-Dosen extrahiert. Die weitere Probenvorbereitung entspricht der Prozedur der Teflon-Nylonfilter.

Für die Spurenelementanalyse wurde die Hälfte jedes A-Filters der HV-Serie aliquotiert, da durch Vorversuche davon ausgegangen wurde, dass der Spurenelementgehalt auf dem B-Filter vernachlässigbar ist. Die weitere Probenvorbereitung der HV-Filter für die ICP-MS-Analyse ist separat in Kapitel 4.4.2 beschrieben. Deswegen wird an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen.

Denudermessung

Die Denuderprobenahmetechnik ist eine der bedeutendsten Methoden, um selektiv gasförmige und partikuläre Aerosole auch auf geringem Konzentrationsniveau zu sammeln [Allegrini et al., 1999; Boring et al., 2002; Ianniello et al., 2002; Perrino et al., 1999]. Das Prinzip der Denudertechnik wurde bereits ausführlich in der Literatur beschrieben [Allegrini et al., 1987; Possanzini et al., 1983]. Die Methode der Denudermessung beruht auf der Tatsache, dass gasförmige Verbindungen wesentlich größere Diffusionsgeschwindigkeiten besitzen als partikelgebundene Teilchen. Beim Durchströmen der Denuderrohre können somit selektiv gasförmige Spezies gesammelt werden, indem diese an die Wand des Denuderrohres diffundieren und hier an dem beschichteten Material adsorbiert werden. Die Aerosolpartikel passieren unbeeinflusst vom Beschichtungsmaterial die Denuderrohre und werden auf den nachgeschalteten Filtern gesammelt.

Verwendet wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Denudersystem (*Fa. ChemSpec*) bestehend aus zwei Denuderrohren, einem Zyklon (aerodynamischer Abscheidedurchmesser 2.5 μm) und einem Filterhalter mit einer Teflon/Nylon Filterkombination (siehe Abbildung 4-1). Die Anordnung dieser Denuderbestandteile im System entspricht der genannten Aufzählung, d.h. die Luft durchströmt als erstes die Denuderrohre, dann den Zyklon und als letztes den Filterhalter. Als Denuderbeschichtungsmaterial wurden Natriumcarbonat (1 g Na_2CO_3 + 1 g Glycerol auf 100 mL Milli-Q Wasser/ CH_3OH Gemisch (50/50)) bzw. Natriumchlorid (0.1 g NaCl auf 100 mL Milli-Q Wasser/ CH_3OH Gemisch (1/99)) verwendet.

Um laminare Strömungsbedingungen innerhalb der Denuderrohre zu gewährleisten, wurde die Flussrate während der Messung auf 15 L min^{-1} geregelt. Generell wurden die Denuder für einen Zeitraum von 2-3 Tagen besaugt. Die Extraktion der Denuderrohre und der Zyklo- n erfolgte im Anschluss an die Kampagnen an der Neumayer-Station mit 20 bzw. 10 mL Milli-Q Wasser. Die Aerosolextrakte wurden dann tiefgekühlt nach Bremerhaven transportiert und kurz vor der Analyse aufgetaut. Zur Entfernung der Carbonat- bzw. Chloridbeschichtungslösungen, welche im Übermaß in dem Aerosolextrakt vorhanden sind, wurde der Aerosolextrakt über H^+ - bzw. Ag^+ -Kartuschen (*Fa. Dionex*) ausgetauscht.

Abschließend ist zu erwähnen, dass Sammelartefakte bei der Denuderbeprobung nicht zu vernachlässigen sind. So wurde beispielsweise von abweichenden Ergebnissen aufgrund des jeweils verwendeten Beschichtungsmaterials bzw. einer variablen Effizienz der Gasadsorption, bedingt durch variierende Aerosolkonzentrationen und Temperaturen, berichtet [Bai et al., 2003; Finn et al., 2001].

Gradientenmessungen

Gradientenmessungen zur Bestimmung vertikaler Konzentrationsunterschiede sind eine gängige Methode, um Stoffflüsse von Aerosolkomponenten zu bestimmen [Ianniello et al., 2002; Jones et al., 2001]. Sie wurden durchgeführt, um Depositionsgeschwindigkeiten atmosphärischer Aerosolpartikel zu bestimmen und somit zu erfahren, ob die Schneeoberfläche als Quelle oder Senke für bestimmte Aerosolspezies fungiert. Während der Sommerkampagne 2001/02 wurden insgesamt sechs solcher Gradientenmessungen mittels zeitgleicher Aerosolbeprobungen an zwei unterschiedlichen Höhen über

der Schneeoberfläche durchgeführt. Zusätzlich zur Aerosolbeprobung mittels des Aerosolsammlers vom Typ ISAP[®] 1050 (Höhe über dem Boden = 2.20 m) wurden mit Hilfe eines sogenannten open-face-Filterhalters Besaugungen bei 10 cm über der Oberfläche durchgeführt. Auch hier wurde eine Teflon/Nylon Filterkombination verwendet, die Aufarbeitung dieser Filter ist somit identisch.

4.2.2 Schneeproben

Die gesammelten Schneeproben gliedern sich in Oberflächen- und Neuschneeproben sowie sogenannte Minischneeschächte. Die jeweilige Probennahme ist unter den einzelnen Punkten erläutert. Grundsätzlich wurde im Feld bei der Probennahme erhöht auf Kontaminationsvermeidung geachtet. Es wurden zur Probennahme stets Schutzoveralls sowie PE-Handschuhe getragen. Alle verwendeten Probengefäße wurden im Vorfeld gründlich mit Milli-Q gereinigt und im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Der Transport der Probengefäße erfolgte stets in doppelt eingeschweißten PE-Beuteln. Während des Rücktransportes war generell eine Temperatur unterhalb des Gefrierpunktes garantiert, um das Schmelzen der Schneeproben zu vermeiden. Die Proben wurden in Bremerhaven kurz vor der chemischen Analyse (siehe 4.2.1) unter einer Reinluftwerkbank direkt in den Probendosen aufgetaut und für die Ionenchromatographie-Analyse (siehe 4.3) in die IC-Probenröhrchen (Vials) pipettiert.

Oberflächenschnee

Die Beprobung des Oberflächenschnees fand während der Kampagnen 2001 und 2002 mit einer täglichen Auflösung statt. Hierzu wurde ein Schneefeld markiert, welches sich in einigem Abstand (ca. 300 Meter) in Hauptwindrichtung von der luftchemischen Messstelle befand. Es wurde versucht, täglich zur etwa gleichen Zeit die Beprobungen der obersten Schneeschicht durchzuführen. Hierzu wurden die Probendosen (*Nalgene*, 250 mL) über die Schneeoberfläche geschabt, so dass nur die oberen 3 bis 5 mm des Schnees gesammelt wurden (siehe Abbildung 4-2). In regelmäßigen Abständen wurden während der Kampagne im Jahr 2002 Mehrfachbestimmungen (n=5) gemacht, um die räumliche Variabilität mit der zeitlichen vergleichen zu können. Es zeigte sich, dass die räumliche Variabilität signifikant geringer war als die zeitliche Variabilität. Während die Oberflächenschneekonzentrationen über die Zeit im Mittel relative Abweichungen im Bereich von ~25-75% aufweisen, liegt der relative Fehler bei der Bestimmung der räumliche Variation meist im Bereich von ~5-30%. In Tabelle A-1 im Datenanhang findet man die Abschätzung des Fehlers bei der Mehrfachbestimmung (räumliche Variation) für die untersuchten Spezies.

Neuschnee

Für die Sammlung von Neuschnee wurden spezielle Gestelle aus Polypropylen (PP) mit einer Grundfläche von ca. 1 m² angefertigt, in die vorgereinigte Nylonnetze (*Monyl*, sogenannte Planktonnetze) eingespannt werden konnten. Diese Netze befanden sich in einer Höhe von ca. 50 cm über der Schneeoberfläche, um eine Sammlung von Driftschnee zu vermeiden. Bei einsetzendem Schneefall wurden diese Netze gespannt und es wurde versucht, direkt nach Beendigung des Schneefallereignisses den frischen Neuschnee mittels einer PE-Schaufel einzusammeln (siehe Abbildung 4-2).

Schneeschnitt

Während der Kampagne im Jahr 2002 wurde ein Schneeschnitt mit einer Tiefe von rund 30 cm und einer vertikalen Auflösung von ~1 cm beprobt. Hierbei wurden mittels eines Edelstahlspatels die Schneeschichten vorsichtig abgestochen und in PE-Dosen überführt. Ebenfalls wurden die stabilen Sauerstoff- und Wasserstoffisotope ^{18}O und ^2H untersucht.



Abbildung 4-2: Sammeltechnik für Neuschneeproben (linkes Bild), Oberflächenschneebeprobung (rechtes Bild).

4.3 Ionenanalytik

Die chemische Zusammensetzung antarktischer Aerosol- und Schneeproben wird primär ionenchromatographisch bestimmt. In der Ionenchromatographie (IC) wird die unterschiedliche Affinität verschiedener Ionen gegenüber einer stationären Austauschphase für die chromatographische Trennung ausgenutzt. Diese Analytikmethode ist ausführlich in der Literatur beschrieben [Weiß, 1991].

Im Bremerhavener Ionenchromatographie-Labor ist die Analyse folgender ionischer Spurenstoffe möglich:

- Haupt-Anionen: Chlorid (Cl^-), Nitrat (NO_3^-), Sulfat (SO_4^{2-})
- Anionen organischer Säuren: Methansulfonat (MSA^- bzw. CH_3SO_3^-), Formiat (HCO_2^-), Acetat (CH_3COO^-), Oxalat ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)
- Haupt-Kationen: Natrium (Na^+), Ammonium (NH_4^+), Kalium (K^+), Magnesium (Mg^{2+}), Calcium (Ca^{2+})
- Sonstige: Fluorid (F^-), Bromid (Br^-)

Für die Ionenanalyse stehen zwei DX 500 Ionenchromatographen (Fa. Dionex) zur Verfügung. Diese Geräte sind zusammengesetzt aus Modulen für die Erzeugung des Eluenten (EG 40), der Gradientenpumpe (GP 40), des Leitfähigkeitsdetektors (CD 20) und eines Autosamplers (AS 40). Die Steuerung dieser Module und insbesondere die quantitative Auswertung der Chromatogramme erfolgt mittels der Software PeakNet™, Version 5.1. Zur Unterdrückung der Leitfähigkeit des Eluenten werden Suppressoren eingesetzt, die eine Neutralisierung der, im Vergleich zu den untersuchten Proben, stark erhöhten Eluentenkonzentration bewirken. Eine externe Wasserzufuhr für die Suppres-

soren ermöglicht eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Generell wurden für die Anionenbestimmungen Gradientenmethoden verwendet. Hierbei wird die Eluentkonzentration schrittweise im Laufe der Messung erhöht, um die Trennung der Ionen zu erzielen. Für die Kationentrennung wurden sowohl isokratische (gleichbleibende Eluentkonzentration) als auch Gradientenmethoden angewendet. Die Separation der Ionen ist von dem Zustand und Alter der verwendeten Säulen und Suppressoren abhängig, so dass im Laufe der Analysen verschiedene Methoden entwickelt werden mussten. Tabelle 4-2 zeigt eine Übersicht der Analysebedingungen für die ionenchromatographische Bestimmung der Aerosol- und Schneeproben.

Tabelle 4-2: Übersicht über die IC-Systeme.

	Anionensystem	Kationensystem
System	4 mm	4 mm
Trennsäule	AS 11	CS 12
Vorsäule	AG 11	CG 12
Suppressor	ASRS-Ultra	CSRS-Ultra
Injektionsvolumen	300 µL	300 µL
Eluent	KOH (4M)	MSA (2M)
Methode	Gradient	Isokratisch / Gradient
Flussrate	1 mL/min	1 mL/min
Messzeit	15 – 25 min	15 -25 min

In Abbildung 4-3 ist ein Beispielchromatogramm für die Ionentrennung des verwendeten Anion-Kalibrierstandards 1 gezeigt. Hierbei wurde eine Gradientenmethode benutzt, welche in 2 Schritten die Eluentkonzentration von 1.5 mM auf 9 mM KOH erhöht. Die Analysendauer liegt hier bei 18 Minuten, generell liegt sie zwischen 15 und 25 Minuten, abhängig von der jeweils verwendeten Methode. Der Nachweis von 1 ppb MSA⁻ und die Trennung zwischen Bromid (1 ppb) und Nitrat (5 ppb) gelten als Kriterium zur Überprüfung der Qualität der Säule und des Suppressors. Die Grundleitfähigkeit dieses Systems beträgt meist 200 bis 300 µS mit Basislinienschwankungen im Bereich bis 10 nS.

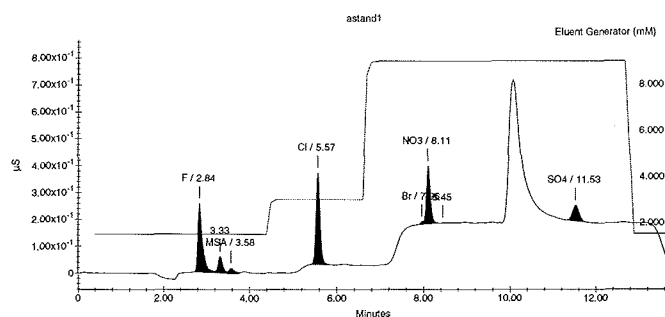


Abbildung 4-3: Beispielchromatogramm mit dem Gradienten der Eluentkonzentration (1.5 – 9 mM KOH) für den Anionstandard 1 (F⁻, MSA⁻ & Br⁻ 1 ppb, Cl⁻ 10 ppb, NO₃⁻ & SO₄²⁻ 5 ppb).

Abbildung 4-4 zeigt ein Beispielchromatogramm des Kation-Kalibrierstandards 1. Hierbei wurde eine isokratische Methode mit einer Eluentkonzentration von 24 mM MSA verwendet. Die Analysedauer liegt auch hier bei 18 Minuten, da sie der Zeit der

Anionentrennung angepasst ist, um Komplikationen bei der Bestückung des Autosamplers zu vermeiden. Die Grundleitfähigkeit des Kationensystems ist generell besser als die des Anionensystems und liegt meist unter 100 μS , auch sind die Basislinienschwankungen von 1-2 nS wesentlich geringer als bei dem Anionensystem.

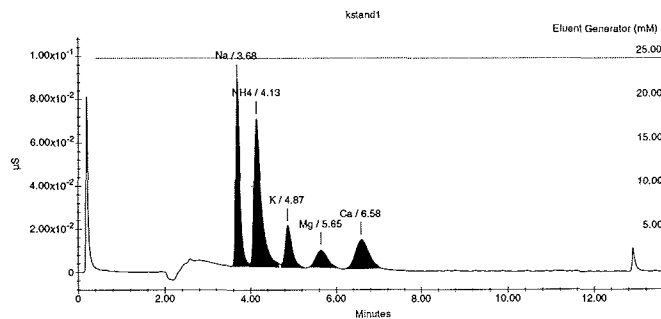


Abbildung 4-4: Beispielchromatogramm mit isokratischem Verlauf der Eluentenkonzentration (24 mM MSA) für den Kationstandard 1 (Na^+ & NH_4^+ 5 ppb, K^+ , Mg^{2+} & Ca^{2+} 1 ppb).

4.3.1 Kalibrierung

Die Bestimmung der Probenkonzentration erfolgt über Kalibrierung der gemessenen Peakhöhen oder Peakflächen durch den Vergleich mit Analysestandards, die aus kommerziell erhältlichen 1000 ppm Standardlösungen (*Fa. Merck*, außer Methansulfonsäure, 99%, *Fa. Fluka*) hergestellt wurden. Fast alle Ionen wurden über die Peakhöhe ausgewertet, nur Chlorid und Natrium wurden über die Peakfläche integriert. Die lineare Kalibrierung erfolgt für jedes Ion über 7 Konzentrationslevel, die jeweils 2 Konzentrationsgrößenordnungen abdecken. Generell ist der Verlauf der Kalibrierungskurven linear, mit Regressionskoeffizienten $r^2 > 0.99$. Pro Messreihe wurden die Ergebnisse von mindestens 3 Standardreihen gemittelt. Die Kalibrierstandards wurden regelmäßig erneuert, insbesondere die niedrigen Analysestandardlösungen (Standard 1 bis 4) wurden nach ein paar Tagen frisch angesetzt. Die mit PeakNet™ berechneten relativen Standardabweichungen der jeweils gemessenen Peakhöhen und Peakflächen pro Messreihe wurden gemittelt und somit der relative Fehler der IC Methode bestimmt.

Abbildung 4-5 zeigt den relativen Fehler der IC-Messungen pro Level der Kalibrierstandards (n=57) zusammen mit den im Mittel gemessenen Probenkonzentrationen (siehe 4.3.2). Generell ist der relative Fehler bei geringeren Konzentrationen der Standards größer als bei den höher konzentrierten Standardlevel. Die jeweils größten Fehler ($\sim \pm 20\%$) ergeben sich bei der Bestimmung von 1 ppb Ammonium, Kalium und Calcium. Im allgemeinen ist die analytische Genauigkeit der IC Messungen für alle Anionen $\leq 5\%$ und für die Kationen $\leq 10\%$.

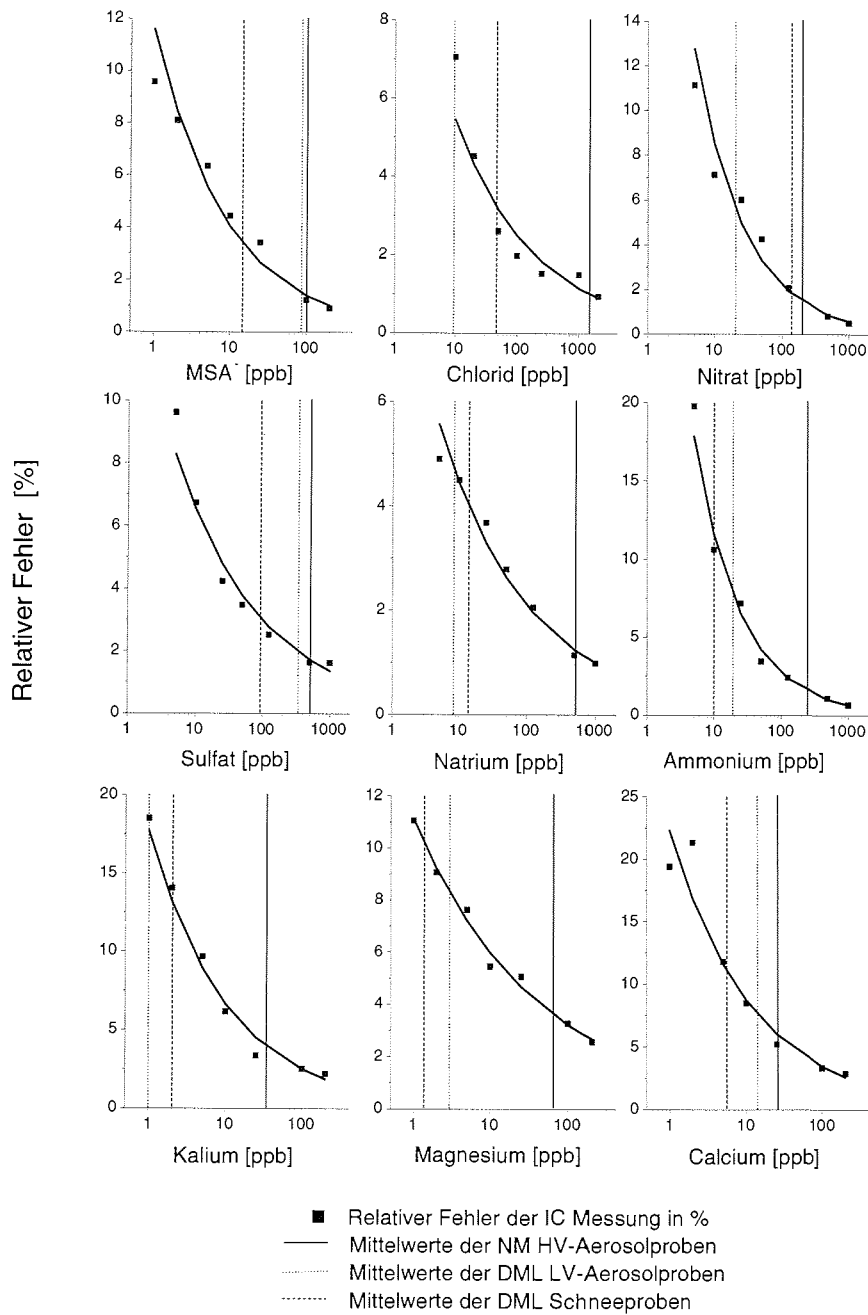


Abbildung 4-5: Genauigkeit der IC-Messungen und Mittelwerte der gemessenen Aerosol- und Schneeproben. Gezeigt sind hier der jeweilige relative Fehler [%] der IC Messung ($n=57$) pro Konzentrationslevel der Standardreihe sowie die gemessenen Mittelwerte der DML Schneeproben und der DML-LV und NM-HV Aerosolextrakte (siehe Legende und Text) für die einzelnen Ionen.

4.3.2 Blankkonzentrationen

Die gemessenen Blankkonzentrationen bzw. deren Streuung definieren die Nachweisgrenzen der IC-Analyse. Es ergeben sich unterschiedliche Blankbeiträge für die analysierten Proben:

- Milli-Q-Blank: Blankbeitrag durch das verwendete Reinstwasser (Milli-Q, 18 M Ω cm) bei der Extraktion der Filterproben
- Dosenblank: Blankbeitrag durch Restverunreinigungen der verwendeten Probendosen (Gesamtprozedurblank der Schneeproben)
- Filterblank: Blankbeitrag der Aerosolfilter (Gesamtprozedurblank der Aerosolproben)
- Denuderblank: Blankbeitrag der Denuder (Gesamtprozedurblank der Denudermessung)

Die entsprechend dieser Aufzählung gemessenen mittleren Blankkonzentrationen und die sich daraus ergebenden jeweiligen Bestimmungsgrenzen (dreifache Standardabweichung der Blankstreuung) sind im Anhang in Tabelle A-1 aufgelistet. Generell besteht für Nitrat die größte Kontaminationsgefahr. Für die Nylon- und Whatmanfilterblanks ergeben sich desweiteren hohe Blankwerte für Chlorid und Ammonium. Die Herkunft der MSA⁺ Milli-Q Blanks ist unklar. Möglicherweise handelt es sich um einen Blankeintrag durch ungenügend gereinigte Proberöhrchen und/oder die Detektion anderer organischer Säuren mit fast identischer Retentionszeit. Die MSA⁺ Blanks der Teflon- und Nylonfilter lassen sich erklären, da die Proben der DML 2000 Teflon/Nylon-Filterserie direkt an der Neumayer-Station extrahiert worden sind. Hier wird das Milli-Q-Wasser aus geschmolzenem Schnee gewonnen, was zu einem Zustandekommen eines MSA⁺ Blanks führen kann. Prinzipiell sind die ermittelten Nachweisgrenzen der jeweiligen Blankkategorie kleiner als die im Mittel gemessenen entsprechenden Probenkonzentrationen, welche ebenfalls in dieser Tabelle aufgelistet sind.

Bei den Aerosolproben handelt es sich hierbei um die Konzentration des Aerosol-extraktes, nicht um die Aerosolkonzentration. Die Mittelwerte der Teflonfilterproben für die Kationen K⁺, Mg²⁺ und Ca²⁺ liegen um die Nachweisgrenze basierend auf der 3 σ Streuung der Filterblanks. Desweiteren sind die Mittelwerte der Nylonfilterproben aller Kationen nicht unterscheidbar von den Werten der Filterblanks. Generell wurde deshalb der Anteil der Filterblanks von dem gemessenen Signal subtrahiert, sich hierbei eventuell ergebende negative Konzentrationen wurden verworfen.

Im Falle der HV-Filterproben zeigt sich, dass im Mittel alle Ionenprobenkonzentrationen oberhalb der Bestimmungsgrenze liegen, was auf die relativ hohe Aerosolkonzentration küstenantarktischer Gebiete und die lange Besaugungsdauer zurückzuführen ist. In Abbildung 4-5 sind die Konzentrationsmittelwerte (Schnee und Aerosolextrakt) der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Proben (siehe Tabelle A-1) in bezug auf die analytische Genauigkeit wiedergegeben. Im Falle der DML LV-Aerosolproben sind die mittleren Konzentrationen der Teflonfilterproben gezeigt, da sich für die Nylonfilteraerosolproben nur signifikante Beiträge für die Ionen Nitrat und Chlorid ergeben. Die mittleren Konzentrationen der Nylonfilterproben für diese beiden Ionen sind allerdings vergleichbar mit den gezeigten Teflonfiltermittelwerten. Für typische Konzentrationen

bei den Anionen ergibt sich somit ein relativer Fehler <6%, für die Kationen ist dieser <12%. Ausgenommen davon ist Kalium mit einem relativen Fehler <17%.

Mittels Denudermessungen wurden MSA^- und Nitrat (nicht gezeigt in Abbildung 4-5) bestimmt. Für Methansulfonat betragen die Blankbeiträge der Gesamtprozedur ~50% des mittleren Konzentrationswertes, für Nitrat liegt dieser Beitrag bei ~17%. Unter zusätzlicher Berücksichtigung der Sammelartefakte sind diese Messungen mit den größten Fehlern behaftet.

4.4 Spurenelementanalytik

4.4.1 ICP-MS Analyse

Die Massenspektrometrie mit einem induktiv gekoppelten Plasma (ICP: Inductively Coupled Plasma) stellt eine sehr nachweisstarke analytische Methode für eine schnelle Multielementbestimmung von Elementen im Spuren- und Ultraspurenbereich in wässrigen Lösungen dar. Zur Bestimmung des Spurenelementgehalts antarktischer Aerosolproben der Küstenregion wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Quadrupol-ICP-MS System des Typs ELAN 6000 (*Fa. Sciex/Perkin-Elmer*) verwendet. Prinzipiell besteht ein solches System aus einem ICP als Ionenquelle, einem Quadrupol-Massenspektrometer als Filter und Detektor und einem Interface, welches der Überführung der erzeugten Ionen in das Massenspektrometer dient.

Das Plasma entsteht, indem durch Energieübertragung von einem angelegten hochfrequenten Wechselfeld (40 MHz) auf ein kontinuierlich strömendes Gas Ionen gebildet werden. Als Plasmagas wird routinemäßig Argon verwendet, weil hiermit die meisten chemischen Elemente angeregt und ionisiert werden können. Der Hauptionisierungsmechanismus bei einem ICP ist die thermische Ionisierung mit einem Ionisierungsgrad >90%. Um die Probe in das Plasma einzuführen, muss vorher ein Probenaaerosol erzeugt werden. Dies geschieht beim ELAN 6000 mittels pneumatischer Zerstäubung durch einen Cross-Flow Zerstäuber. Der ionisierte Gasstrom wird im Interface-Bereich, welcher die Druckdifferenz zwischen ICP und MS überbrückt, dem Quadrupolmassenfilter zugeführt. Der Quadrupolmassenfilter besteht aus vier goldbeschichteten Keramikstäben, an welche paarweise eine Gleich- und Wechselspannung angelegt und ein hyperbolisches elektrisches Feld erzeugt wird. Durch schnelle Spannungsänderungen am Quadrupol werden die Filtereigenschaften der Masse/Ladungsverhältnisse geändert, so dass nur bestimmte Ionen passieren und den Detektor erreichen können. Das ELAN 6000 System verfügt über einen sogenannten Dual Stage Discrete Dynode Electron Multiplier Detektor (DDEM). Hierbei kann das Signal an zwei Stellen, einem Puls- und einem Analogdetektor, aufgefangen werden. Beim Auftreffen von Ionen werden elektrische Impulse erzeugt, die anschließend als Messsignal verarbeitet werden.

Limitiert wird die ICP-MS Analyse durch Interferenzen. Unter isobaren spektralen Interferenzen versteht man die Signalüberlagerung von Isotopen unterschiedlicher Elemente mit gleicher Masse (z.B. ^{40}Ar und ^{40}Ca). Spektrale Interferenzen kommen durch Bildung von Monooxiden (MO^+), von doppelt geladenen Analytionen (M^{2+}) oder von Hydroxidspezies (MOH^+) zustande. Die Bildung dieser Spezies ist im wesentlichen

von der Wahl der Betriebsparameter des ICP-MS abhängig und kann durch Optimierung dieser reduziert werden [Reinhardt, 2002]. Weiterführende Informationen zur ICP-MS Analyse findet man in der Literatur [Becker & Dietze, 1998; Horlick et al., 1987].

4.4.2 Probenvorbereitung

Da für eine sensitive Spurenelementanalyse der Filterproben eine flüssige und homogene Phase vorliegen muss, wurden die Aerosolproben der HV-Filterserie mittels eines Druckaufschlusses in Lösung gebracht. Mikrowellenbasierte Druckaufschlüsse in geschlossenen, chemisch inerten Systemen werden mittlerweile routinemäßig durchgeführt und bieten Vorteile bezüglich kürzeren Aufschlusszeiten, weniger Chemikalienverbrauch und geringere Verluste an flüchtigen Spurenelementen im Vergleich zu herkömmlichen Nassaufschlussverfahren [Smith & Arsenault, 1996]. Im Rahmen dieser Arbeit wurde dazu ein Mikrowellendruckaufschlussgerät (*mls 1200 mega, Microwave Laboratory Systems*) benutzt. Für den Totalaufschluss wird ein Flusssäure (*Fa. Merck, 40% Suprapur®*)/Salpetersäure (*Fa. Merck, 65%, p. A., bidestilliert*)/Wasserstoffperoxid (*Fa. Merck, 31%, Ultrapur®*) Gemisch verwendet [Swami et al., 2001]. HNO_3 ist eine stark oxidierende Säure, deren Oxidationsfähigkeit mit zunehmender Temperatur steigt. Die Zugabe von H_2O_2 zum Aufschlussgemisch ist notwendig, um eine vollständige Oxidation von organischem Material zu bewirken. Das Cellulosefiltermaterial leistet hierbei den größten Beitrag zum Budget des organischen Materials. HF wird zugesetzt, um silikatische Komponenten in Lösung zu bringen. Die Tabelle A-2 im Datenanhang zeigt das verwendete Mikrowellenprogramm. Pro Serie war der Aufschluss von fünf Proben und abwechselnd eines Filter- bzw. Chemikalienblanks und/oder einer zertifizierten Referenzprobe (*NIST 1648 Urban Particulate Matter, National Institute of Standards and Technology*) möglich.

4.4.3 Kalibrierung

Die Bestimmung der Analytkonzentration erfolgt über die Kalibrierung mit Analysestandards, die aus kommerziell erhältlichen 10 ppm Standardlösungen (*Fa. Perkin Elmer*) hergestellt wurden. Verwendet wurden der *Multielement Verification Standard 1* (Elemente: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Y, Yb in 5%iger HNO_3) sowie der *Multielement Verification Standard 2* (Elemente: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, U, Zn in 5%iger HNO_3). Generell wurden 3 Standardlösungen mit Elementgehalten von 1, 10 und 100 ppb sowie einer Blanklösung vermessen. Bei der Auswertung der Signale werden automatisch die Blankwerte von den Standard- und Probenkonzentrationen abgezogen sowie die Ergebnisse als Mittelwert dreier Messungen angegeben.

Um gerätebedingte oder matrixabhängige Signalschwankungen während der Messungen zu kompensieren wird jeder zu untersuchenden Lösung ein interner Standard konstanter Konzentration beigesetzt. Die gemessene Signalintensität jedes Elements wird dann stets durch die gemessenen Signalintensität des internen Standards dividiert. Als interner Standard hat sich Rhodium mit der Masse 103 bewährt, da dieses Isotop mit hoher Empfindlichkeit detektiert werden kann und meist nur eine marginale analytische Bedeutung aufweist. Verwendet wurde im Rahmen dieser Arbeit eine 1000 ppm Rhodium-

lösung ($RhCl_3$ in 8% HCl, Fa. Merck). Der Rhodiumgehalt in sämtlichen Proben betrug 10 ppb.

Zur Optimierung der Geräteparameter wird ein spezieller Standard verwendet. Die hergestellte Lösung mit der Bezeichnung DPS (Daily Performance Standard) wird aus dem 10 ppm *Multielement Verification Standard 3* (Elemente: Be, Mg, Co, Ni, In, Ce, Pb, Bi, U in 5%iger HNO_3) und einer 1000 ppm Bariumlösung ($BaCO_3$ in 2%iger HNO_3) (beide Fa. Perkin Elmer) so zusammengestellt, dass die Elementgehalte 10 ppb betragen. Auch dieser wird mit einem internen Rh-Standard von 10 ppb versetzt. Gemessen wird auf den Massen ^{24}Mg , ^{103}Rh und ^{208}Pb , um den unteren, mittleren und oberen Massenbereich abzudecken. Desweiteren werden die Bildungsraten von doppelt geladenen Ionen in Form von $^{69}Ba^{2+}$ und Oxiden in Form von $^{156}CeO^+$ bestimmt, da beide Anteile Interferenzen hervorrufen können (siehe 4.4.1). Sind die Bildungsraten, ausgedrückt als Signalverhältnis $^{69}Ba^{2+}/^{138}Ba^+$ und $^{156}CeO^+/^{140}Ce^+$ größer als 3% müssen die Parametereinstellungen (Plasmaleistung, Zerstäubergasfluss, Linsenspannung) so optimiert werden, bis dieser Grenzwert unterschritten ist. Zusätzlich wird der Gerätehintergrund auf den Massen 8 und 220 gemessen.

4.4.4 Blankkonzentrationen

Bei der Durchführung der Kalibrierung wird am Anfang jeder Messung gewöhnlich ein Probenblank mitbestimmt, welcher aus 0.5 M HNO_3 besteht, die auch zum Ansetzen der Standards verwendet wird. Die Signalintensitäten der sogenannten Nullprobe (Probenblank) werden von denen der Standards automatisch subtrahiert.

Desweiteren wurden Blankkonzentrationen der für den Totalaufschluss verwendeten Chemikalien sowie Filterblanks bestimmt. Aus dem dreifachen Wert der Streuung der Filterblankwerte ergibt sich die Nachweisgrenze für die einzelnen Elemente. Dann wurden die Filterblankwerte auf das mittlere besaugte Volumen der HV-Filterserie bezogen, so dass die Nachweisgrenze in der Atmosphäre für die einzelnen Elemente angegeben werden kann. Im Datenanhang in Tabelle A-3 findet man eine Übersicht über die bestimmten Blankkonzentrationen und erzielten Nachweisgrenzen. Für die in dieser Tabelle angegebenen Elemente ließen sich für die HV-Filterserie die Aerosolkonzentrationen bestimmen, da die gemessenen Konzentrationen größer als die Nachweisgrenzen waren. Für alle anderen Elemente, die prinzipiell mittels einer Multielement-ICP-MS Analyse bestimmbar sind, ließen sich aufgrund der hohen Filterblanks keine Angaben zur Aerosolkonzentration machen.

4.4.5 Reproduzierbarkeit

Vergleich mit dem Standardreferenzmaterial NIST SRM 1648

Zur Bestimmung der Aufschlusseffizienz bzw. möglicher Verlusten bedingt durch den Mikrowellenaufschluss der Aerosolproben wurde das Referenzmaterial NIST SRM 1648 (*Urban Particulate Matter, National Institute of Standards and Technology*) verwendet. Einwaagen zwischen 5 und 15 mg des Referenzmaterials wurden entsprechend den Bedingungen der Druckaufschluss- und der ICP-MS-Prozedur hinsichtlich der

Wiederfindungsraten zertifizierter und nicht zertifizierter Elementgehalte untersucht. Das *National Institute of Standards and Technology* (NIST) empfiehlt den Einsatz von mindestens 100 mg des Referenzmaterials, um Variationen aufgrund der Inhomogenität der Probe zu minimieren. Jedoch zeigen Studien, dass bei Verringerung der eingesetzten Menge der Referenzproben von einigen hundert Milligramm bis hinunter zu 5 mg keine signifikanten Abnahmen der Wiederfindung zu beobachten sind [Lachas *et al.*, 1999]. Zur Bestimmung der Wiederfindungsraten wurden Verdünnungsreihen der aufgeschlossenen Referenzprobenlösungen angefertigt, um die jeweiligen Elemente im gültigen Kalibrierbereich zu messen. Tabelle A-4 im Datenanhang listet die Wiederfindungsraten ausgewählter Isotope für das Standardreferenzmaterial NIST 1648 zusammen mit den zertifizierten Werten auf.

Abbildung 4-6 zeigt die erreichten Wiederfindungsraten für die einzelnen Elemente, wobei die Fehlerbalken die Standardabweichungen der Messungen (n=18) markieren. Die Wiederfindungsraten der Elemente für das Referenzmaterial NIST 1648 sind generell als gut zu betrachten und vergleichbar mit Werten, die unter ähnlichen Bedingungen ermittelt worden sind [Jakubowski *et al.*, 2000; Swami *et al.*, 2001; Yang *et al.*, 2002]. Die Wiederfindungen sind größtenteils um die 100% bzw. im Bereich der einfachen Standardabweichung. Defizite bei der Elementwiederfindung von $>\pm 10\%$ ergaben sich nur für die Spurenelemente ^{139}La , ^{151}Eu und ^{232}Th . Es kann somit davon ausgegangen werden, dass durch die Mikrowellenbehandlung der Proben alle Elemente quantitativ aufgeschlossen worden sind und keine Verluste durch beispielsweise Verflüchtigung der Proben stattfinden. Desweiteren ist auch keine Kontamination bedingt durch den Chemikalieneinsatz bzw. durch die verwendeten Gefäße zu erkennen.

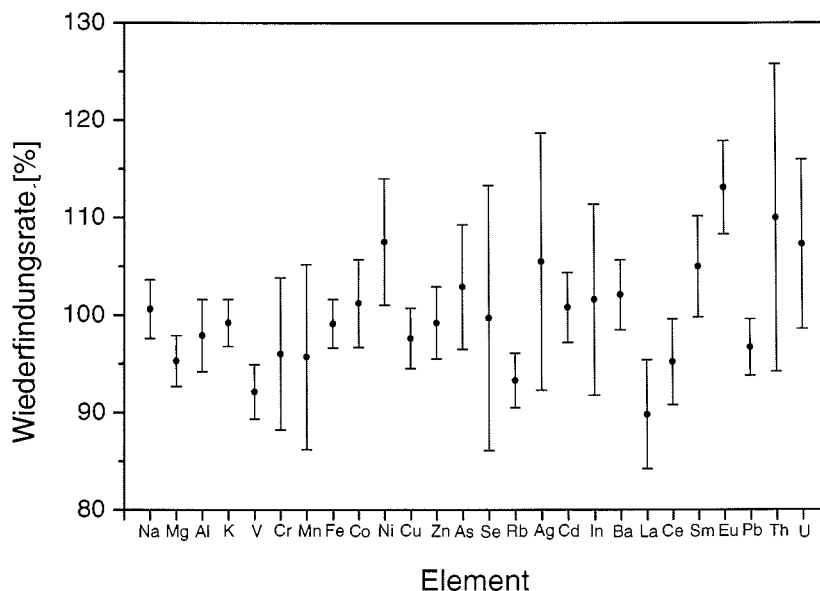


Abbildung 4-6: Wiederfindungsraten [%] mit der jeweiligen Standardabweichung bei der Analyse vom SRM NIST 1648 mittels ICP-MS.

Vergleich der ICP-MS Messungen mit ionenchromatographischen Bestimmungen

Die Kationen Natrium, Magnesium, Kalium und Calcium können sowohl ionenchromatographisch als auch massenspektrometrisch bestimmt werden. Die Ergebnisse der beiden Untersuchungsmethoden sollten hierbei vergleichbar sein. Die Abbildung 4-7 zeigt für die vier erwähnten Kationen die Korrelationen der durch ICP-MS und IC ermittelten Aerosolkonzentrationen. Aufgetragen ist hierbei die Aerosolkonzentration bestimmt durch IC gegen die Aerosolkonzentration bestimmt durch ICP-MS. Gezeigt sind die Regressionsgeraden, Korrelationskoeffizienten sowie der Geradenanstieg.

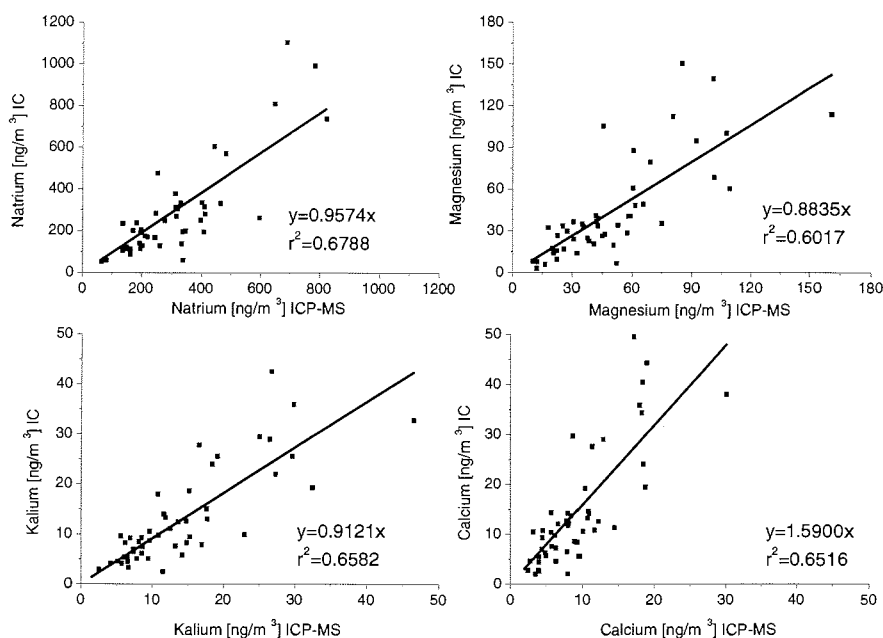


Abbildung 4-7: Korrelationen der Aerosolkonzentrationen [ng/m³] für Natrium, Magnesium, Kalium und Calcium für die Bestimmung durch ICP-MS und IC Analyse.

Für die Kationen Na⁺, Mg²⁺ und K⁺ ergeben sich Geradenanstiege von ~1, allerdings streuen die Messwerte sehr stark um die Regressionsgerade. Im Mittel sind somit die Ergebnisse der Aerosolkonzentrationsbestimmung beider Verfahren vergleichbar für diese drei Kationen. Im Falle von Calcium zeigt sich, dass sich signifikant höhere Konzentrationen ergeben, wenn die Probe mittels Ionenchromatographie untersucht worden ist (Geradenanstieg von ~1.6). Höchstwahrscheinlich ist dieser Befund auf die Tatsache zurückzuführen, dass bei Totalaufschluss der Filter für die ICP-MS Analyse Flusssäure verwendet worden ist. Diese kann die Ausfällung des schwer löslichen Salzes CaF₂ bewirken, somit wäre Calcium der Analyse nicht mehr zugänglich. Ausgehend vom einem Löslichkeitsprodukt $K_L(\text{CaF}_2) = 3.9 \cdot 10^{-11} \text{ mol}^3 \text{ l}^{-3}$ (bei 25°C) und abgeschätzten mittleren Konzentrationen in der Aufschlusslösung von $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.055 \text{ mol l}^{-1}$ und $c(\text{F}^-) = 2.26 \text{ mol l}^{-1}$ ist das Gleichgewicht stark zugunsten des Feststoffes verschoben. Inwieweit das ausgefällte CaF₂ durch den anschließenden Druckaufschluss wieder in Lösung geht, lässt sich nicht bestimmen, da keine quantitativen Angaben zum Calciumgehalt des Referenzmaterials NIST 1648 vorliegen, um dies zu überprüfen.

Untersuchungen an antarktischen Firnproben mittels ICP-MS und IC haben gezeigt, dass bei Vorhandensein einer homogenen Probe und einer vergleichbaren Probenvorbereitung beide analytische Verfahren für alle vier untersuchten Kationen die gleichen Ergebnisse erzielen [Horn, 2002]. Somit kann die beobachtete Variabilität der Messwerte beider analytischen Methoden auf einen unterschiedlichen Aerosolgehalt der untersuchten Filteraliquote zurückgeführt werden. Studien an High-Volume Cellulose Filtern antarktischer Aerosolproben haben gezeigt, dass Differenzen im Aerosolgehalt verschiedener Filteraliquote von $\pm 30\%$ und in Extremfällen bis zu einem Faktor von ~ 2 durchaus realistisch sind [Ebbeler, 1997]. Die Konzentrationsunterschiede der Filteraliquote sind wahrscheinlich auf eine inhomogene Filterbelegung zurückzuführen. Desweiteren ist bei der Aliquotierung darauf zu achten, genau den Mittelpunkt des Filters zu treffen, da die Filterbelegung von innen nach außen abnimmt.

Unterstützt wird die These der inhomogenen Filterbelegung durch die Beobachtung, dass die Variabilität der Seesalzkomponenten der unterschiedlich untersuchten Filteraliquote stets parallel verläuft, wie aus Abbildung 4-8 hervorgeht. Gezeigt sind hier die mittels IC (oberes Bild) und ICP-MS (unteres Bild) bestimmten Aerosolkonzentrationen für Natrium, Magnesium, Kalium und Calcium.

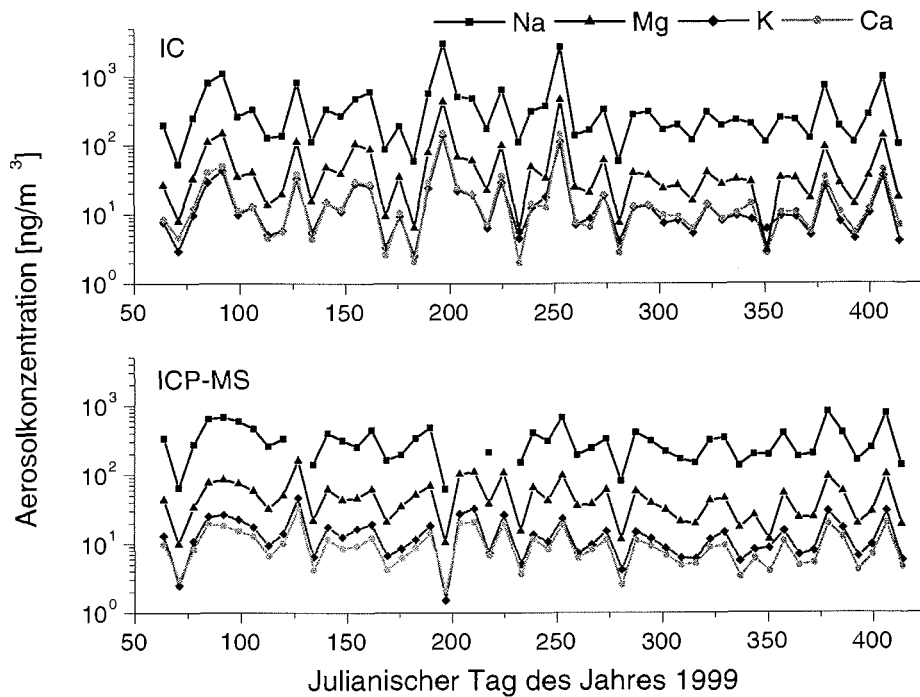


Abbildung 4-8: Zeitliche Variabilität der untersuchten Seesalzkomponenten.

Die berechneten mittleren Natriumverhältnisse sind in Tabelle 4-3 für die mittels IC und ICP-MS gemessenen Aerosolproben mit der Zusammensetzung des Meerwassers ver-

glichen [Holland, 1978]. Für die Elemente Magnesium, Kalium, Strontium und Lithium (die zwei letzteren sind nicht in Abbildung 4-8 gezeigt) ergeben sich Na-Verhältnisse, die denen der Meerwasserzusammensetzung im Rahmen der Standardabweichung, unabhängig von der verwendeten analytischen Methode, entsprechen. Während das Na/Ca-Verhältnis nur im Falle der IC-Messung die Meerwasserzusammensetzung widerspiegelt, ergibt sich für die ICP-MS Untersuchung ein höherer Wert dieses Verhältnisses. Dies kann auch auf den bereits vermuteten Verlust von gelöstem Calcium, bedingt durch die Ausfällung als CaF_2 im Verlauf der Aufarbeitung der Filter für die ICP-MS Analyse, zurückgeführt werden.

Tabelle 4-3: Mittlere Natriumverhältnisse der mittels IC und ICP-MS untersuchten Seesalzkomponenten im Vergleich mit der mittleren Meerwasserzusammensetzung. Angegeben sind die Standardabweichungen sowie die mittels ICP-MS gemessenen Isotope der Elemente (in Klammern).

Verhältnis	ICP-MS	IC	Soll
Na/Mg	7.3 ± 1.6 (^{24}Mg)	8.1 ± 4.6	8.3
	7.7 ± 1.9 (^{25}Mg)		
Na/K	25.7 ± 3.5	23.6 ± 2.9	26.9
Na/Ca	37.3 ± 4.5 (^{43}Ca)	22.8 ± 6.7	26.4
	32.9 ± 4.5 (^{44}Ca)		
Na/Sr	1301 ± 166 (^{86}Sr)		1362
	1420 ± 181 (^{88}Sr)		
Na/Li	59718 ± 29133		59777

Durch eine Untersuchung der Proben mit einer weiteren unabhängigen Analyse-methode, wie beispielsweise ICP-OES (Induktiv gekoppeltes Plasma – optische Emissionsspektroskopie), ließe sich feststellen, ob die beobachteten Differenzen in den durch ICP-MS und IC ermittelten Aerosolkonzentrationen auf Fehlern bei der Messung oder tatsächlich auf einer inhomogenen Filterbelegung beruhen.

4.5 Optische Eigenschaften des Aerosols

4.5.1 Messung

Für die Bestimmung der optischen Eigenschaften von Aerosolen können unter anderem Transmissionsmessungen der Atmosphäre genutzt werden [Herber et al., 2002; Herber et al., 1991; Nagel, 1999; Shaw, 1980]. Sonnenphotometer werden eingesetzt, um die Transmission der Atmosphäre vom Boden aus spektral aufgelöst zu messen. Durch die Messung der direkten solaren Strahldichte und der Kenntnis der extraterrestrischen solaren Strahldichte $L_0(\lambda)$ lässt sich die spektrale optische Säulendicke der Atmosphäre $\delta_{\text{atm}}(\lambda)$ auf der Grundlage des Lambert-Bouguer Gesetzes [Shaw, 1976] ableiten:

$$L(\lambda) = L_0(\lambda) \cdot e^{-\delta_{\text{atm}}(\lambda) \cdot m} \quad \text{Gleichung 4-3}$$

wobei $L(\lambda)$ die spektral abhängige gemessene solare Strahldichte, $L_0(\lambda)$ die dazugehörige unabgeschwächte extraterrestrische solare Strahlungsdichte und m der relative Luftmassenfaktor ist. Messtechnisch werden Ströme oder Spannungen gemessen, die sich

proportional zur solaren Strahldichte verhalten. Bei Kenntnis des extraterrestrischen Wertes, der sich aus der Langley-Kalibrierung [Shaw, 1976] abgeleitet wird, kann somit die optische Dicke der Atmosphäre bestimmt werden. Eine sogenannte Luftmassenkorrektur muss durchgeführt werden, da das Sonnenphotometer nicht vertikal, sondern unter einem bestimmten Höhenwinkel zur Lichtquelle Sonne steht. Die relative Luftmasse $m(h_0)$ gibt den Weg der Sonnenstrahlen im Verhältnis zum senkrechten Einfall ($h_0 = 90^\circ$) an. Bei niedrigen Sonnenständen, wie sie in der Antarktis vorkommen, muss die Krümmung der Atmosphäre (astronomische und atmosphärische Refraktion) bei der Wegberechnung berücksichtigt werden. Die relative Luftmasse m ist wie folgt definiert [Kasten & Young, 1989]:

$$m = \frac{1}{\sin(h_0) + 0.50572 \cdot (h_0 + 6.07995)^{-1.6364}} \quad \text{Gleichung 4-4}$$

Hierbei gibt h_0 den gemessenen Höhenwinkel der Sonne in Grad an.

Das Sonnenphotometer misst die direkte Sonnenstrahlung bei verschiedenen vorgegebenen Wellenlängen. Hierbei wird das Bild der Sonne auf eine Messblende fokussiert und durch ein Objektiv mit einem Öffnungswinkel von 1° geführt (siehe Abbildung 4-9). Ein Filtrerrad mit entsprechenden Interferenzfiltern transmittiert die Strahlung bei diskreten Wellenlängen im Spektralbereich von 350 bis 1065 nm mit einer Halbwertsbreite von 3 bis 10 nm. Anschließend wird das ankommende Signal mittels einer Silizium-Photodiode in ein elektrisches Signal (Spannungswert) umgewandelt und je nach Intensität bis zu acht Größenordnungen verstärkt. Die Messzeit für ein komplettes Spektrum variiert je nach Gerätetyp zwischen 5 und ~60 Sekunden.

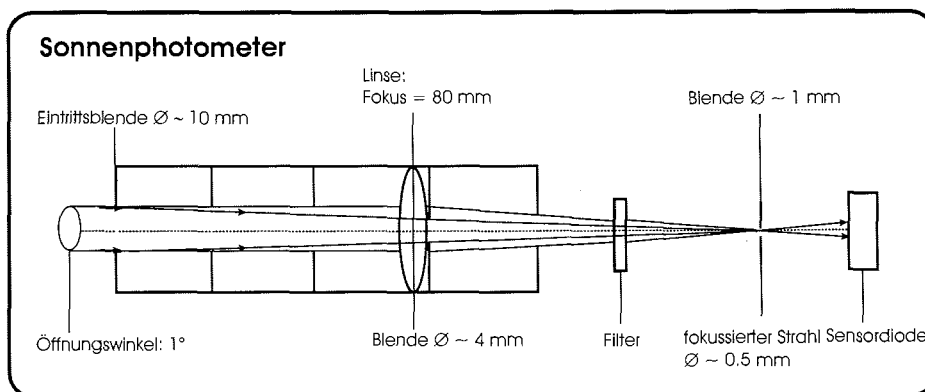


Abbildung 4-9: Optisches Prinzip des Sonnenphotometers.

Für die Messung an der Neumayer- und Kohnen-Station wurden Sonnenphotometer vom Typ SP2H und SP1A (Fa. Dr. Schulz & Partner GmbH) verwendet, welche nach dem Abbildungsprinzip arbeiten [Leiterer & Weller, 1988]. Bei dem Sonnenphotometer vom Typ SP2H handelt es sich um ein halbautomatisches Gerät, welches an der Kohnen-Station zum Einsatz kam (siehe Abbildung 4-10). Das SP1A-Gerät ist ein vollautomatisches Sonnenphotometer, dieses wird an der Neumayer-Station routinemäßig betrieben. Die Geräteparameter sind fast identisch, nur in der Anzahl der Kanäle, bei

den Messwellenlängen und in der zeitlichen Auflösung gibt es kleinere Unterschiede zwischen den beiden Sonnenphotometern, wie in Tabelle 4-4 zu sehen ist.

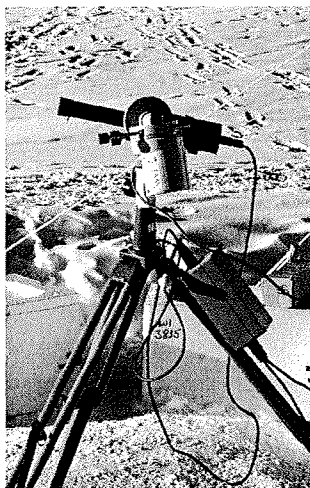


Abbildung 4-10: Das Sonnenphotometer vom Typ SP2H an der Kohnen-Station.

Tabelle 4-4: Parameter der verwendeten Sonnenphotometer.

Messgerät	SP1A	SP2H
Gemessener Parameter	Solare Strahllichte	
Erhaltener Parameter	Optische Säulendicke des Aerosols	
Spektralbereich [nm]	351-1062	367-1045
Anzahl der Kanäle	17	14
Wellenlängen [nm]	351, 371, 380, 416, 443, 500, 532, 609, 675, 778, 864, 911, 947, 961, 1025, 1046, 1062	367, 380, 413, 441, 501, 531, 605, 673, 776, 862, 912, 949, 1023, 1045
Halbwertsbreite der Filter [nm]	3-10	
Eintrittsfenster	Quarz	
Eintrittsblende [mm]	10	
Öffnungswinkel des Objektivs	1°	
Detektor	Photodiode Hamamatsu S 1337 – 66BQ	
Detektorfläche [mm ²]	4	
Zeitauflösung [s]	<5	<60
Genauigkeit	$0.005 \leq \Delta \delta_{\text{aer}} \leq 0.008$	

Die Kalibrierung des SP2H-Photometers erfolgte direkt an der Kohnen-Station nach der Langley-Methode [Shaw, 1976], wobei das gemessene Signal (logarithmisch) als Funktion der Luftmasse (linear) dargestellt und auf die Luftmasse Null extrapoliert wird. Somit erhält man für die solare Strahlungsmessung ein extraterrestrisches Referenzsignal $L_0(\lambda)$.

Die Transmissionsmessungen der Atmosphäre mit Sonnenphotometern bieten die Möglichkeit, wichtige Aerosolparameter abzuleiten. Dazu gehört die optische Säulendicke des Aerosols (AOD = Aerosol Optical Depth) $\delta_{aer}(\lambda)$ in der gesamten Luftsäule spektral aufgelöst vom UV- VIS bis zum nahen IR sowie die Größenverteilung $dN(r)/d \log r$ und damit gleichzeitig die Volumenverteilung $dV(r)/d \log r$ der Aerosolteilchen in der gesamten Luftsäule in einem Radienbereich von $0.08 \mu\text{m}$ bis $\sim 2.5 \mu\text{m}$. Die Genauigkeit bei der Bestimmung der optischen Säulendicke des Aerosols liegt zwischen 0.005 und 0.008 [Leiterer & Weller, 1988] und ist hauptsächlich von der Unsicherheit bei der Bestimmung des extraterrestrischen Referenzsignals $I_0(\lambda)$ abhängig.

4.5.2 Berechnung optischer Parameter

4.5.2.1 Optische Säulendicke des Aerosols

Zur Bestimmung der optischen Dicke des Aerosols (AOD) $\delta_{aer}(\lambda)$ muss von der spektralen optischen Dicke der Atmosphäre $\delta_{atm}(\lambda)$ die spektrale optische Dicke der Spurengase $\delta_{abs}(\lambda)$ und der Anteil der Rayleigh-Streuung $\delta_{ray}(\lambda)$, ein Maß für die Streuung an Molekülen der Luft, subtrahiert werden:

$$\delta_{aer}(\lambda) = \delta_{atm}(\lambda) - \delta_{abs}(\lambda) - \delta_{ray}(\lambda) \quad \text{Gleichung 4-5}$$

Die Berechnung des Anteils der Rayleigh-Streuung $\delta_{ray}(\lambda)$ erfolgt auf der Basis folgender Parameterisierung [Fröhlich & Shaw, 1980; Teillet, 1990]:

$$\delta_{ray}(\lambda) = \left(\frac{p}{p_0} \right) \cdot 0.00865 \cdot \lambda^{-(3.916 + 0.074 \cdot \lambda + 0.05/\lambda)} \quad \text{Gleichung 4-6}$$

Hierbei ist p der aktuelle Luftdruck (in hPa) und $p_0 = 1013.25$ hPa. Die Problematik dieser Korrektur wird ausführlich bei Herber *et al.* [1991] diskutiert. Neuere Arbeiten zur Berechnung der Rayleigh-optischen-Dicke finden sich in der Literatur [Bodhaine *et al.*, 1999; Teillet, 1990]. Für die weiteren Berechnungen wurden Messwellenlängen ausgewählt, die mit Ausnahme von Ozon keine Extinktion durch gasförmige Absorber aufweisen, so dass Absorptionen für O_2 und NO_2 vernachlässigt werden oder für H_2O interpoliert werden konnten. In die Ozon-Absorptionskorrektur in der Chappius-Bande ($0.44 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 0.75 \mu\text{m}$) geht die gemessenen Gesamt ozonkonzentration c_{Ozon} und der Absorptionsquerschnitt σ_{Ozon} [Linke & Baur, 1970] ein:

$$\delta_{abs(Ozon)} = \sigma_{Ozon} \cdot c_{Ozon} \quad \text{Gleichung 4-7}$$

Die Bestimmung der Gesamt ozonkonzentration in Dobson Units (DU) erfolgte über die wöchentliche Ozonsondierung an der Neumayer-Station, wenn diese in einem Zeitfenster von ± 1 Tag von der entsprechenden Transmissionsmessung durchgeführt wurden. Fanden keine Ozonsondenstarts in dieser Zeitspanne statt, wurde von einer Ozonkonzentration von 300 DU ausgegangen.

4.5.2.2 Ångström-Exponent

Eine wichtige und oft benutzte Größe zur Charakterisierung des Spektralverhaltens der Aerosole ist der Ångström-Exponent α . Aus nachfolgender Gleichung

$$\delta_{\text{aer}}(\lambda) = \beta \cdot \lambda^{-\alpha} \quad \text{Gleichung 4-8}$$

lässt sich eine Parameterisierung für die Wellenlängenabhängigkeit der optischen Dicke des Aerosols erhalten [Ångström, 1961]. Hierbei ist β die optische Dicke des Aerosols bei 1000 nm, λ die zentrale Wellenlänge und α die spektrale Steigung bzw. der Ångström-Exponent. Über den Faktor α und damit dem generellen Verlauf der Wellenlängenabhängigkeit der optischen Dicke des Aerosols lassen sich Rückschlüsse auf die Größenverteilung der Teilchen ziehen [King et al., 1978]. Der Ångström-Parameter α steht in einem direkten Zusammenhang mit dem Junge-Parameter ν , der den Anstieg einer logarithmisch dargestellten Exponential- (oder Junge-) Größenverteilung des Aerosols $dN(r)/d \log r$ als Funktion von $\log r$ definiert [Junge, 1963]:

$$\frac{dN(r)}{d \log r} = e^{-\nu \cdot d \log r} \quad \text{mit } \nu = 2 + \alpha \quad \text{Gleichung 4-9}$$

Diese Verteilungsfunktion nimmt allerdings an, dass die Teilchenanzahl monoton abnimmt, je größer die Partikel sind. Die so erhaltenen Aerosolgrößenverteilungen sind somit nur für limitierte Größenbereiche akkurat und Extrapolationen in Richtung größerer oder kleinerer Partikel können signifikante Fehler liefern [Seinfeld & Pandis, 1998]. Die Annahme einer Log-Normal-Verteilung liefert eine bessere Beschreibung der realen Größenverteilung atmosphärischer Partikel.

4.5.2.3 Teilchen- und Volumenverteilung des Aerosols

Die spektrale optische Dicke und die Aerosol-Größenverteilung stehen in einem direkten funktionalen Zusammenhang, der sich unter der Annahme von sphärischen Teilchen (Gültigkeit der Mie-Theorie) und einer Log-Normal-Größenverteilung wie folgt ergibt [D'Almeida et al., 1991]:

$$\delta_{\text{aer}}(\lambda) = \int_{r_1}^{r_2} \pi \cdot r^2 \cdot Q_{\text{ex}}(\lambda, b, r) \cdot \frac{dN(r)}{d \log r} d \log r \quad \text{Gleichung 4-10}$$

wobei Q_{ex} der Extinktionswirkfaktor, r der Teilchenradius, b der Brechungsindex des Aerosols und $dN(r)/d \log r$ die Aerosolgrößenverteilung sind. Die hierbei definierte spektrale optische Dicke des Aerosols $\delta_{\text{aer}}(\lambda)$ bezieht sich auf eine Wegstrecke und hat somit die Einheit $[\text{m}^{-1}]$. Zur Auflösung dieser Integralgleichung nach der Aerosolgrößenverteilung wurden zahlreiche Invertieralgorithmen entworfen [King et al., 1978; Twomey, 1977]. Man erhält hierbei eine Lösung die nicht eindeutig sein muss, d.h. es ergeben sich mehrere Größenverteilungen für das gleiche Spektrum der optischen Dicke des Aerosols. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur Bestimmung der Aerosolgrößenverteilung der Invertieralgorithmus des CIRATRA (Coupled Inversion Radiation

Transfer) Programms verwendet [von Hoyningen-Huene & Posse, 1997]. Für jedes Spektrum der optischen Dicke wurde für den Brechungsindexbereich zwischen 1.37-1.46 mit diskreten Abständen von 0.01 die Inversion durchgeführt. Diese Prozedur wurde zehnmal wiederholt und anschließend die Ergebnisse gemittelt. Die Ausgabeparameter des CIRATRA Programms sind alle Variablen, die zur Beschreibung einer Log-Normal-Verteilung nach folgender Gleichung erforderlich sind [D'Almeida et al., 1991]:

$$\frac{dN_i(r)}{d(\log r)} = \frac{N_i}{(2\pi)^{1/2} \log(\sigma_i)} \cdot \exp\left(-\frac{(\log r - \log r_{Mi})^2}{2(\log \sigma_i)^2}\right) \quad \text{Gleichung 4-11}$$

Hierbei ist N_i die Teilchenanzahl am Maximum der Mode i , r_{Mi} der mittlere Radius und σ_i die Breite der Verteilung. Dieser Algorithmus nimmt eine mehrmodale Größenverteilung des Aerosols laut folgender Gleichung an [D'Almeida et al., 1991]:

$$\frac{dN(r)}{d(\log r)} = \sum_i \frac{dN_i(r)}{d(\log r)} \quad \text{Gleichung 4-12}$$

Aufgrund der Transmissionsmessungen in einem Wellenlängenbereich von 0.3 bis 1 μm lassen sich mittels CIRATRA Aerosolgrößenverteilungen für den Radienbereich von 0.08 bis ca. 2.5 μm berechnen. Die Volumenverteilung des Aerosols ergibt sich bei Kenntnis der Aerosolgrößenverteilung durch einfache Multiplikation mit dem Faktor $4/3\pi r^3$. Abbildung 4-11 zeigt die mittels der Gleichung 4-11 berechneten Größenverteilungen des Aerosols aufgrund der Ausgabeparameter sowie die Ausgabekurve des Programms CIRATRA beispielhaft für eine Messung der optischen Dicke des Aerosols an der Kohlen-Station vom 2. Februar 2002.

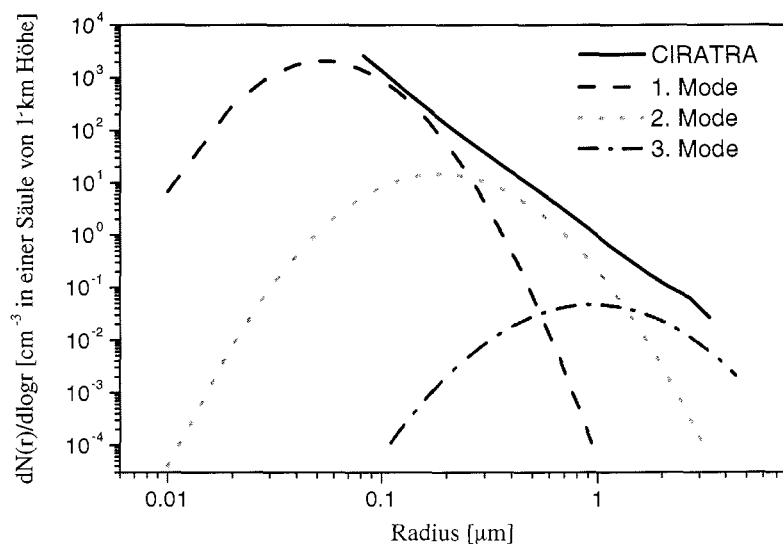


Abbildung 4-11: Ausgabekurve des Invertieralgorithmus CIRATRA, sowie mittels Gleichung 4-11 berechnete Aerosolteilchenverteilungen beispielhaft für den 2. Februar 2002 an der Kohlen-Station.

5 Aerosol in der küstennahen Antarktis

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen des Aerosolhaushaltes an der Neumayer-Station anhand der HV-Aerosolbeprobung von März 1999 bis Februar 2000 vorgestellt. Der seit 1983 bestehende Datensatz konnte hinsichtlich der Hauptkomponenten Methansulfonat, Sulfat, Seesalz, Nitrat und Ammonium um ein weiteres Jahr ergänzt werden. Desweiteren wurden Jahresgänge mehrerer atmosphärischer Spurenelemente erhalten, welche als vermutete Tracer folgender Quellen untersucht wurden: Seesalz (Lithium, Strontium), Mineralstaub (Aluminium, Mangan, Eisen), biogene Quelle (Selen, Rubidium) und anthropogene Quelle (Blei, Chrom, Kobalt).

5.1 Biogene Schwefelverbindungen

In der Aerosolphase sind Sulfat (SO_4^{2-}) und Methansulfonat (MSA⁻) chemisch stabile Endprodukte der komplexen atmosphärischen Oxidation von gasförmigem Dimethylsulfid (DMS) [Yin *et al.*, 1990]. DMS entsteht in der marinen Biosphäre aus der Spaltung von Dimethylsulfoniumpropionat (DMSP), einem Regulator des osmotischen Druckes innerhalb der Algenzellen. Es wird vom Phytoplankton in der euphotischen Schicht des Ozeans synthetisiert. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit im Meerwasser kann gebildetes DMS kontinuierlich vom Ozean an die Atmosphäre abgegeben werden. Globalen Untersuchungen des Schwefel-Budgets zufolge sind DMS-Emissionen aus marinem Oberflächenwasser für ungefähr 50% der biogenen Schwefel-Quelle in der Atmosphäre der südlichen Hemisphäre verantwortlich [Bates *et al.*, 1992b], wobei weltweit pro Jahr zwischen 23 und 35 Tg Schwefel aufgrund der DMS-Produktion in die Atmosphäre emittiert werden [Simó & Dachs, 2002]. Eine neuere Studie quantifiziert für die südliche Hemisphäre den atmosphärischen Anteil mariner Quellen von Methansulfonat und nss-Sulfat durch die DMS-Oxidation zu 97% bzw. 43% [Gondwe *et al.*, 2003]. Der atmosphärische Oxidationsprozess von DMS ist komplex und noch nicht zweifelsfrei verstanden. Während allerdings DMS für Methansulfonat die einzige Quelle ist, kann Sulfat zusätzlich durch die Oxidation von anthropogenem und vulkanischem SO_2 und durch Seesalz in die Atmosphäre eingetragen werden. Während für die Nordhemisphäre Phänomene wie *Arctic haze* [Barrie, 1986] und erhöhte Sulfat- und Nitratgehalte in polaren Eiskappen aufgrund gesteigener anthropogener Emissionen [Mayewski *et al.*, 1990] bekannt sind, konnte bislang kein anthropogener Einfluss in hohen südlichen Breiten festgestellt werden, was beispielsweise aus nichtansteigenden Sulfatkonzentrationen in jüngeren Eisschichten antarktischer Eiskerne hervorgeht [Legrand, 1995].

Die nicht-Seesalz Sulfatkonzentration (nss-Sulfat) wird üblicherweise anhand von Natrium als Referenzelement für den Seesalzanteil aus dem gemessenen Gesamtsulfat folgendermaßen bestimmt:

$$[\text{nss} - \text{SO}_4^{2-}] = [\text{SO}_4^{2-}] - k \cdot [\text{Na}^+] \quad \text{Gleichung 5-1}$$

wobei für k formal das Meerwasser-Verhältnis von Sulfat zu Natrium von 0.252 [Holland, 1978] eingesetzt wird. Allerdings tritt bei küstenantarktischen Aerosol- und Schneeproben eine Fraktionierung des Seesalzes auf, wobei Sulfat relativ zum Natrium,

verglichen mit der Meerwasserzusammensetzung, abgereichert ist [Gjessing, 1989; Minikin et al., 1994; Wagenbach et al., 1988]. Angenommen wird, dass diese chemische Fraktionierung bei tiefen Temperaturen während der Bildung von Seesalzaerosolen in Gegenwart von Meereis auftritt und hauptsächlich durch die Auskristallisation von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Mirabilit) bei Temperaturen unter -8.2°C hervorgerufen werden [Wagenbach et al., 1998a]. Zur Korrektur dieser chemischen Fraktionierung werden die nss-Sulfatgehalte atmosphärischer Aerosolproben nach obiger Gleichung mit einem Wert für k von 0.07 berechnet [Wagenbach et al., 1988]. An der Neumayer-Station liegen die mittleren Temperaturen für die Monate Dezember und Januar um -5°C [König-Langlo et al., 1998], so dass für diese beiden Monate die Konzentrationen von nss-Sulfat mittels des konventionellen Meerwasser-Verhältnisses von $k = 0.252$ berechnet werden [Minikin et al., 1998].

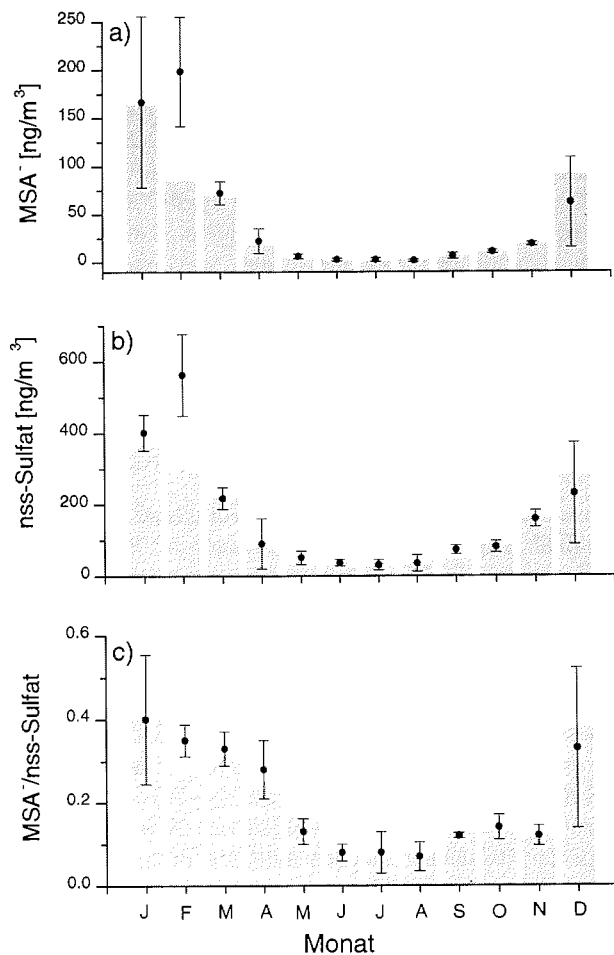


Abbildung 5-1: Vergleich der langjährigen Monatsmittel von 1983-1999 (graue Balken) und der gemittelten Monatswerte für das Jahr 1999-2000 (schwarze Kreise) für a) MSA, b) nss-Sulfat und c) MSA/nss-Sulfat-Verhältnis an der Neumayer-Station. Die gemittelten Monatswerte beginnen im März 1999 und enden im Februar 2000, der Übersicht halber ist hier das Jahr von Januar bis Dezember dargestellt. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung der Monatsmittelwerte.

Wie in Abbildung 5-1 gezeigt ist, weist der Jahresgang von Methansulfonat, nss-Sulfat und dem MSA/nss-Sulfat-Verhältnis ein ausgeprägtes Sommermaximum auf. Abgebildet sind hier die Aerosolraten der Monatsmittelwerte für die Jahre 1983-1999 und die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Daten für 1999-2000 als monatliches Mittel und deren Abweichung. Im langjährigen Jahresmittel ergibt sich für Methansulfonat eine Konzentration von 43 ng m^{-3} und für nss-Sulfat von 151 ng m^{-3} . Nahezu identisch dazu sind die ermittelten Konzentrationen für 1999/2000 mit 43 ng m^{-3} und 154 ng m^{-3} , respektive.

Der Jahresgang der biogenen Schwefelverbindungen ergibt sich aus der Produktivität des Südozeans. Im Winter (Mai-September) findet südlich von 60°S keine biologische Produktion von DMS aufgrund der Polarnacht statt. Die MSA- und nss-Sulfatkonzentrationen sind demzufolge mit $\sim 5 \text{ ng m}^{-3}$ bzw. $\sim 40 \text{ ng m}^{-3}$ sehr gering. Mit Beginn der Sonneneinstrahlung und dem gleichzeitigen Rückgang der Meereisbedeckung steigt der Chlorophyll-a-Gehalt mit zunehmendem Phytoplanktongehalt im Ozean und damit die DMS-Produktion. Die Aerosolkonzentrationen von Methansulfonat und nss-Sulfat erreichen ihr Maximum zwischen Dezember und Februar mit Maximalwerten von $\sim 150 \text{ ng m}^{-3}$ bzw. $\sim 380 \text{ ng m}^{-3}$. Zeitgleich erreicht auch der Chlorophyll-a-Gehalt im Oberflächenwasser südlich von 60°S sein Maximum. In Abbildung 5-2 ist der globale Chlorophyll-a-Gehalt des Ozeans anhand von SeaWiFS Daten³ exemplarisch für Dezember 1999 und Februar 2000 gezeigt. Im Vergleich zum Dezember 1999 zeigt der Chlorophyll-a-Gehalt im Februar 2000 ein lokales Maximum von $1\text{--}3 \text{ mg m}^{-3}$ im Bereich des nordöstlichen Weddellmeeres. Möglicherweise können dadurch die im Februar 2000 an der Neumayer-Station gemessenen höheren Aerosolkonzentrationen für MSA- und nss-Sulfat im Vergleich zum langjährigen Mittel erklärt werden. Mit abnehmender Sonnenscheindauer und der gekoppelten Zunahme der Meereisbedeckung sinken die Aerosolkonzentrationen der biogenen Schwefelverbindungen ab März stetig bis zum winterlichen Minimum.

Vergleichsstudien zur biogenen MSA- und nss-Sulfatkonzentration mehrerer küstenantarktischer Stationen haben ergeben, dass Stationen im Bereich des Weddellmeeres bzw. der Bellinghousen See im Mittel höhere Konzentrationen der biogenen Schwefelverbindungen im Südsommer aufweisen als Stationen, die im Einzugsbereich des Pazifischen oder Indischen Ozeans liegen. Zurückgeführt wird dies auf einen erhöhten Chlorophyll-a-Gehalt im Meerwasser in diesen Bereichen verbunden mit einer erhöhten biogenen Produktivität [Minikin *et al.*, 1998] (siehe Abbildung 5-2). Desweiteren ergab diese Studie, dass der größere Anstieg der Methansulfonatkonzentration im frühen Sommer relativ zum Anstieg der nss-Sulfatkonzentration auf einen stärkeren Einfluss lokaler mariner Emissionen südlich von 60°S auf den MSA- Gehalt hinweist, während der nss-Sulfatgehalt durch lokale Quellen südlich von 60°S sowie durch Ferntransporte von marinen biogenen Emissionen aus den mittleren Breiten zwischen 50°S und 60°S beeinflusst wird [Minikin *et al.*, 1998].

Die winterlichen (Mai-September) nss-Sulfatkonzentrationen an der Neumayer-Station liegen um 40 ng m^{-3} , im Gegensatz dazu sind die Methansulfonatkonzentrationen sehr gering ($<5 \text{ ng m}^{-3}$) (siehe Abbildung 5-1). Dies kann neben einer Überschätzung der Seesalzfraktionierung und einem möglichen anderen Oxidationsmechanismus für DMS

³ unter <http://daac.gsfc.nasa.gov/>

im Winter auf andere Quellen für Sulfat als die DMS Oxidation hinweisen. Abschätzungen mittels ^{210}Pb als Tracer für kontinentalen Eintrag haben ergeben, dass der kontinentale Sulfatbeitrag an der Neumayer-Station im Winter bei 11.5 ng m^{-3} und im Sommer bei 22 ng m^{-3} liegt [Minikin *et al.*, 1998]. Der stratosphärische Luftmasseneintrag, abgeschätzt anhand der ^{10}Be -Konzentration, ergab Beiträge kleiner als 1 ng m^{-3} und 2 ng m^{-3} für den Winter bzw. für den Sommer [Minikin *et al.*, 1998]. Für den Sulfateintrag bedingt durch die Sedimentation von polaren stratosphärischen Wolken (PCS's) konnte ein oberes Maximum von 5 ng m^{-3} für den Winter/Frühling ermittelt werden [Minikin *et al.*, 1998]. Somit wird ungefähr die Hälfte des nss-Sulfatgehaltes an der Neumayer-Station im Winter mit nicht biogenen Quellen in Bezug gebracht, wogegen im Sommer dieser Beitrag als kleiner 10% anzusehen ist [Minikin *et al.*, 1998].

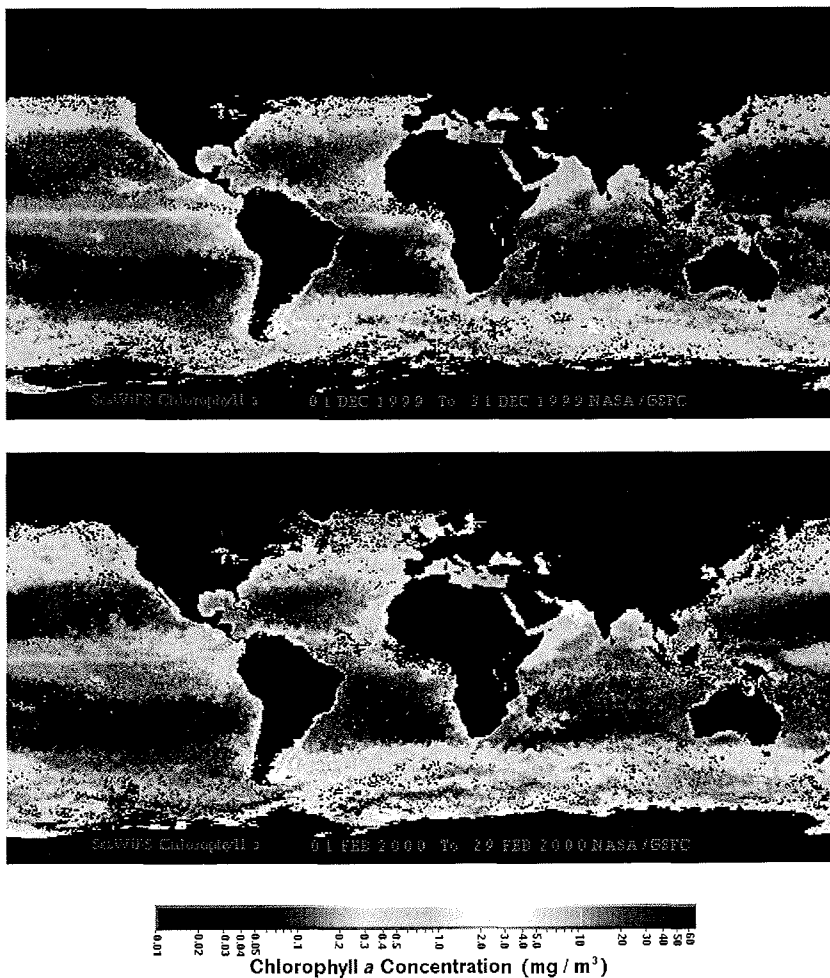


Abbildung 5-2: Karte der globalen biogenen Aktivität im Dezember 1999 und Februar 2000 anhand des Chlorophyll-a-Gehaltes im Ozean (SeaWiFS-Daten sind unter <http://daac.gsfc.nasa.gov/> erhältlich). Im Februar 2000 sind lokal höhere Chlorophyll-a-Gehalte im Bereich des nordöstlichen Weddellmeeres zu finden, möglicherweise verantwortlich für die höheren Aerosolkonzentrationen von MSA⁺ und nss-Sulfat an der Neumayer-Station im Februar 2000, verglichen mit dem langjährigen Monatsmittel (siehe Abbildung 5-1).

In Abbildung 5-1c ist der Jahresgang des MSA^- zu nss-Sulfat-Verhältnisses als Monatsmittel von 1983 bis 1999 (graue Balken) gezeigt. Im langjährigen Jahresmittel liegt der Wert für das $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis bei 0.194 und zeigt eine ausgeprägte Saisonalität mit Maxima im Dezember und Januar um 0.4 und Minima im Winter (Juni-August) <0.1 . Die Monatsmittel der Filterserie 1999/2000 sind in Abbildung 5-1c als schwarze Kreise dargestellt, hierbei markieren die Fehlerbalken die Standardabweichungen der Monatsmittel. Für diese Filterserie konnte ein Jahresmittel von 0.206 in guter Übereinstimmung mit dem langjährigen Jahresmittel berechnet werden. Untersuchungen in marinen Reinluftgebieten der südlichen Hemisphäre haben ergeben, dass das $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis in hohen Breiten Werte von 0.5 bis 1 erreichen kann [Berresheim, 1987; Davison et al., 1996; Pszenny et al., 1989], im Gegensatz dazu sind in mittleren Breiten Werte zwischen 0.05 und 0.1 gemessen worden [Saltzman et al., 1985, 1986; Saltzman et al., 1983; Savoie et al., 1994], was als Temperaturabhängigkeit des Verzweungsverhältnisses von MSA^- und nss-Sulfat bei der DMS Oxidation interpretiert wurde [Bates et al., 1992a]. Untersuchungen zur saisonalen Variabilität des Aerosol- $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnisses bei Cape Grim (40°S) [Ayers et al., 1991] und auch an der Neumayer-Station [Legrand & Pasteur, 1998] widersprechen einer solchen These.

5.2 Selen

Selen ist Element der 6. Hauptgruppe des Periodensystems (PSE) und zeigt dementsprechend ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften wie das Element Schwefel. In biologischen Systemen ist Selen aufgrund seiner Fähigkeit, Schwefel in organischen als auch anorganischen Verbindungen zu substituieren, von Bedeutung [Carroll, 1999].

Atmosphärisches Selen weist eine ausgeprägte saisonale Verteilung mit einem Maximum im Sommer und einem Winterminimum in Analogie zu Methansulfonat und nss-Sulfat auf. Abbildung 5-3a zeigt die gemittelten Monatswerte und die Standardabweichungen für atmosphärisches Selen. Im Jahresmittel liegt die atmosphärische Selenkonzentration bei 22.5 pg m^{-3} , und damit um einen Faktor 5–20 geringer als im äquatorialen Atlantik und Pazifik [Ellis et al., 1993; Mosher & Duce, 1987b]. Im Südsommer werden Maximalwerte um 100 pg m^{-3} und im Winter Minimalwerte um 5 pg m^{-3} erzielt. Da der Jahresgang für atmosphärisches Selen denen der biogenen Schwefelverbindungen MSA^- und nss-Sulfat entspricht, wie aus Abbildung 5-3b erkenntlich ist, wird eine biogene Quelle für Selen vermutet. Unterstützt wird diese Vermutung durch die Tatsache, dass Selen zu über 99.9% als nss-Selen vorliegt, geht man von einem Selen zu Natrium Verhältnis im Meerwasser von 8.4×10^{-9} [Holland, 1978] aus. Analog zum marinen Schwefelkreislauf wird angenommen, dass flüchtige Selenverbindungen vom marinen Oberflächenwasser emittiert und von partikulärem Aerosol eingefangen bzw. in der Atmosphäre oxidiert werden [Ellis et al., 1993; Mosher & Duce, 1987b].

Die flüchtigen Organoselenverbindungen Dimethylselenid ($\text{CH}_3)_2\text{Se}$, Dimethyldiselenid ($\text{CH}_3)_2\text{Se}_2$, Dimethylselenylsulfid ($\text{CH}_3)_2\text{SeS}$ und Methanselenol CH_3SeH wurden im Meerwasser detektiert, wobei die beiden häufigsten Spezies Dimethylselenylsulfid DMSeS und mit relativen Verteilungen zwischen 50-100% Dimethylselenid DMSe sind [Amouroux & Donard, 1996, 1997; Amouroux et al., 2001].

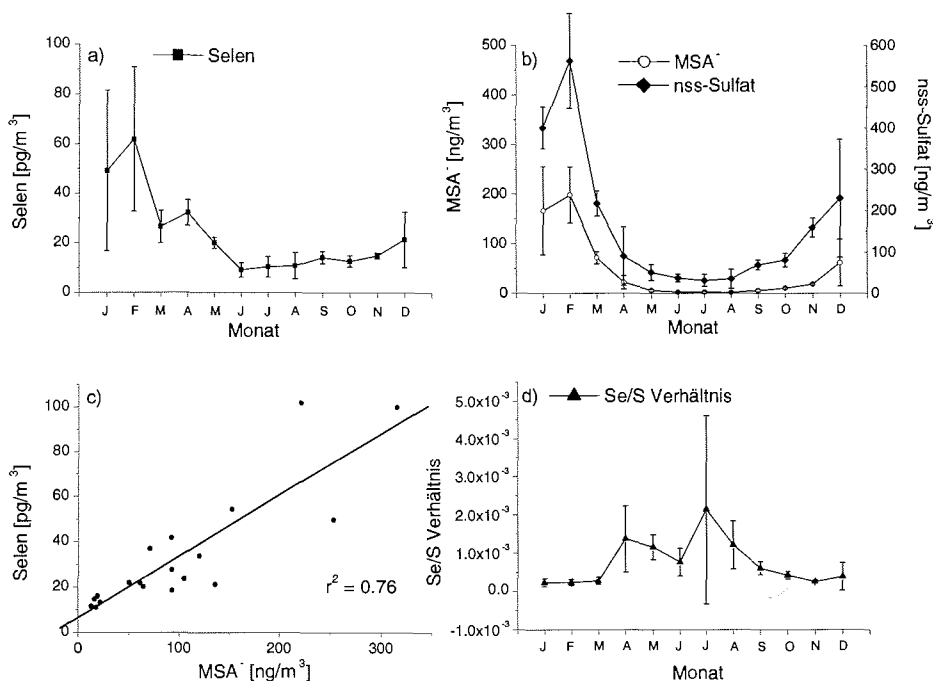


Abbildung 5-3: a) Jahresgang der Selenkonzentration, aufgetragen sind die jeweiligen Monatsmittel; b) Jahresgang für MSA⁻ (offene Kreise) und nss-Sulfat (schwarze Rauten) dargestellt als Monatsmittel; c) Korrelation von Selen mit biogen gebildetem Methansulfonat für die Sommermonate Oktober-März; d) Jahresgang des Se/S-Verhältnisses, gezeigt sind Monatsmittel. Die gemittelten Monatswerte beginnen im März 1999 und enden im Februar 2000, der Übersicht halber ist hier das Jahr von Januar bis Dezember dargestellt. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung der Monatsmittelwerte.

Angenommen wird ein analoger Mechanismus für die Freisetzung von Schwefel und Selen in marinen Ökosystemen durch die biologische Produktion von DMS und DMSe [Amouroux & Donard, 1997; Mosher & Duce, 1987b]. Unterstützt wird diese Hypothese durch die Beobachtung, dass die DMS und DMSe-Konzentrationen stark mit dem Vorhandensein von Coccolithophoriden korrelieren [Amouroux et al., 2001]. Keine signifikanten Korrelationen werden für DMSeS erzielt, weswegen davon ausgegangen wird, dass diese Verbindung durch einen anderen Mechanismus produziert wird [Amouroux et al., 2001].

In Abbildung 5-3c sind die atmosphärischen Konzentrationen von Selen gegen MSA⁻ für die Monate Oktober bis März aufgetragen. Für das küstennahen Antarktische Aerosol lässt sich eine signifikante Korrelation von atmosphärischem Selen mit biogen gebildetem MSA⁻ feststellen. Der Korrelationskoeffizient r^2 liegt hier bei 0.76. Mit nss-Sulfat lässt sich ebenso eine Korrelation feststellen, allerdings ist hierbei der Korrelationskoeffizient r^2 mit 0.54 geringer als für Methansulfonat. Im Winter sind diese Korrelationen generell schlechter, für MSA⁻ liegt r^2 bei 0.3 und für nss-Sulfat ist r^2 nur bei 0.1. MSA⁻, dessen einzige Quelle die Oxidation von Dimethylsulfid ist, kann hier als Indikator von marinen biogenen Emissionen benutzt werden. Die beobachtete starke Kovarianz von Selen und MSA⁻ bestätigt die Vermutung, dass es sich hierbei auch um biogen gebildetes Selen handelt. Generell haben Abschätzungen zum globalen Budget gezeigt, dass die

marine Umgebung als eine wichtige Quelle des atmosphärischen Selen zu betrachten ist. Mit einem jährlichen Fluss von $5\text{-}8 \times 10^9 \text{ g yr}^{-1}$ Selen entfällt auf die biogene Emission aus dem Meerwasser 30-60% des globalen Selen-Budgets [Mosher & Duce, 1987b, 1987a].

Der Jahresgang des Se/S-Verhältnisses ist in Abbildung 5-3d gezeigt. Man beobachtet auch hier eine Saisonalität, allerdings mit einem Maximum im Winter und einem Minimum im Sommer. Im Jahresmittel liegt dieses Verhältnis bei 7.6×10^{-4} , wobei im Sommer (November-März) Werte um 2.8×10^{-4} erreicht werden und im Winter (April-Oktober) dieses Verhältnis auf 10.7×10^{-4} steigt. Im Meerwasser werden während ausgeprägter Phytoplanktonblüten Se/S-Verhältnisse flüchtiger Selen- und Schwefelverbindungen um 1.5×10^{-4} gefunden [Amouroux et al., 2001]. Diese Werte sind vergleichbar mit denen hier gemessenen Aerosolverhältnissen im Sommer. Ein Se/S-Verhältnis zwischen 2.9×10^{-4} und 5.9×10^{-4} wird für grönländische und antarktische Eiskernproben vor 1960 berichtet [Weiss et al., 1971]. Für die Proben nach 1960 (nur für Grönland) ergeben sich Werte um $1.1\text{-}1.6 \times 10^{-4}$, was die Autoren auf eine Erhöhung des Schwefel-eintrags aufgrund der Verbrennung fossiler Rohstoffe zurückführen. Die gute Übereinstimmung der gefundenen Se/S-Verhältnisse im Meerwasser, Eiskernen (zumindest vor 1960) und in küstenantarktischen Aerosolproben lassen darauf schließen, dass marine Emissionen einen Großteil der globalen biogenen Kreisläufe beider Elemente kontrollieren.

5.3 Nitrat

Nitrat ist neben Seesalz und den biogenen Schwefelverbindungen eine der Hauptkomponenten im antarktischen Aerosol. Nitrat kann gasförmig (HNO_3) sowie partikelgebunden (p-NO_3) vorliegen und ist prinzipiell das stabile Endprodukt der atmosphärischen NO_x Oxidation. Die Nitratquellen für die antarktische Troposphäre sind, trotz relativ großer Datensätze antarktischer Aerosol- und Eiskernproben, noch nicht hinreichend bekannt. Angenommen wird, dass Blitzaktivitäten in tropischen Breiten sowie stratosphärische Quellen verantwortlich für das Nitrat-Budget in der Antarktis sind [Weller et al., 2002; Wolff, 1995].

Der Jahresgang des Aerosol-Nitrats ist gekennzeichnet durch ein Hauptmaximum, welches im Frühjahr/Anfang Sommer auftritt und zweier Nebenmaxima von Anfang Januar bis Mitte März sowie von Mitte Juli bis Mitte September [Wagenbach et al., 1998b]. Abbildung 5-4 zeigt den mittleren Jahresgang der Nitratkonzentration an der Neumayer-Station für den Zeitraum 1983-1999 (dargestellt sind die Monatsmittel als graue Balken) sowie die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Aerosolproben des Jahres 1999/2000 (dargestellt als schwarze Kreise) und deren Standardabweichung. Im langjährigen Jahresmittel liegt die Nitratkonzentration bei 29.1 ng m^{-3} , für das Jahr 1999/2000 ergab sich mit einem Jahresmittel von 59.4 ng m^{-3} eine um den Faktor 2 erhöhte Gesamtkonzentration.

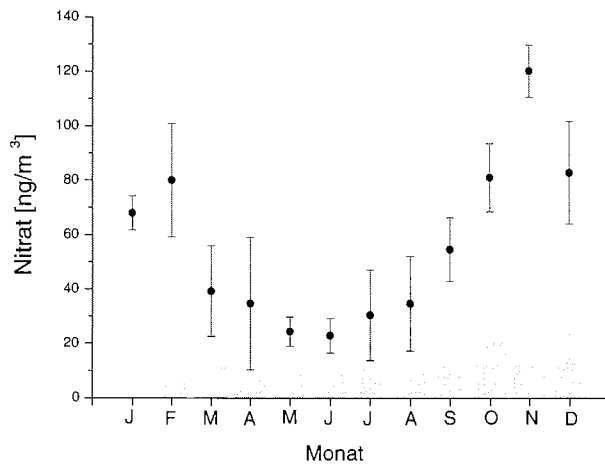


Abbildung 5-4: Vergleich der langjährigen Monatsmittel von 1983-1999 (graue Balken) und den gemittelten Monatswerten für das Jahr 1999-2000 (schwarze Kreise) für Nitrat an der Neumayer-Station. Die gemittelten Monatswerte beginnen im März 1999 und enden im Februar 2000, der Übersicht halber ist hier das Jahr von Januar bis Dezember dargestellt. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung der Monatsmittelwerte.

5.4 Seesalz

Seesalzaerosole werden produziert, wenn aufsteigende Luftbläschen an der Meeresoberfläche zerplatzen oder direkt feinste Wassertröpfchen von den Wellenkämmen abgetragen werden. Hierbei hat sich gezeigt, dass der Seesalzeintrag exponentiell mit zunehmender Windgeschwindigkeit steigt [Kriews, 1992]. Insbesondere für die antarktische Atmosphäre gilt, dass Seesalzaerosol das einzige primär erzeugte Aerosol in diesem Gebiet darstellt. Im Gegensatz zu den biogenen Schwefelverbindungen, zum Selen, Nitrat und Ammonium ist der zeitliche Verlauf der Seesalzkonzentration weniger saisonal ausgeprägt und durch episodische Ereignisse charakterisiert. Die Jahressgänge der Seesalzkomponenten Chlorid, Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium sind in Abbildung 5-5 als langjähriges Monatsmittel der Jahre 1983-1999 als graue Balken dargestellt. Die Elemente Na, K, Mg und Ca wurden für den Jahresgang 1999/2000 mittels der IC als auch der ICP-MS Methode untersucht. Abbildung 5-5 zeigt desweiteren die Monatsmittel zusammen mit der Standardabweichung dieses Jahres für die IC (schwarze Kreise) und die ICP-MS (schwarze Vierecke) Messung. Die Konzentrationen der Seesalzkomponenten sind generell im Sommer (Dezember-Januar) am geringsten und zeigen in den Wintermonaten (März-September) Maximalwerte. Küstennahe Polynias, welche kurzzeitig im Winter durch eine erhöhte Sturmaktivität gebildet werden, werden als lokale Quellen für die erhöhten Winterkonzentrationen angesehen [Wagenbach *et al.*, 1998a].

Im langjährigen Jahresmittel ergibt sich eine Seesalzkonzentration an der Neumayer-Station von $\sim 760 \text{ ng m}^{-3}$. Für das Jahr 1999/2000 wurde ein Wert von $\sim 930 \text{ ng m}^{-3}$ bestimmt. Damit ist das Seesalz an der Neumayer-Station quantitativ die Hauptkomponente des Aerosols. Der über den Zeitraum von 1983-2000 gemittelte nss-Anteil von Kalium, Magnesium und Calcium liegt generell zwischen 12-14%, wenn man von jeweiligen Element zu Natrium Verhältnissen im Meerwasser von 3.7×10^{-2} , 1.2×10^{-1}

und 3.8×10^{-2} für Kalium, Magnesium bzw. Calcium ausgeht [Holland, 1978]. Hierbei werden Saisonalitäten mit Maxima im Zeitraum von Juni-September beobachtet.

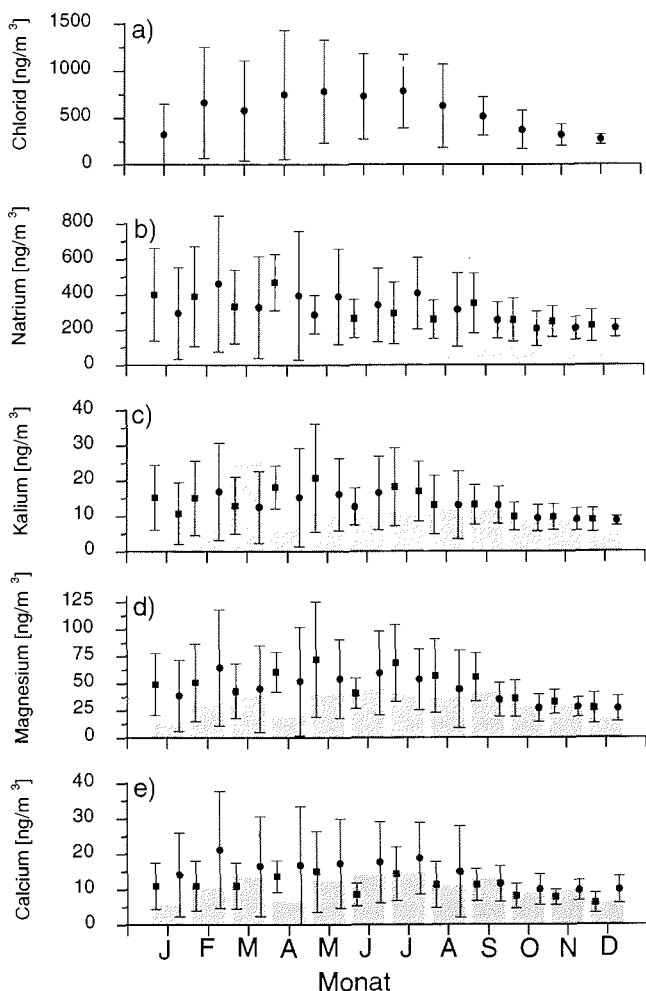


Abbildung 5-5: Vergleich der langjährigen Monatsmittel von 1983-1999 (graue Balken) und der gemittelten Monatswerte für das Jahr 1999-2000 (schwarze Kreise markieren IC Messungen, schwarze Vierecke markieren ICP-MS Messungen) für a) Chlorid, b) Natrium, c) Kalium, d) Magnesium und e) Calcium an der Neumayer-Station. Die gemittelten Monatswerte beginnen im März 1999 und enden im Februar 2000, der Übersicht halber ist hier das Jahr von Januar bis Dezember dargestellt. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung der Monatsmittelwerte.

Im Sommer (Dezember-Januar) kommt es aufgrund des hohen Säuregehalts im Aerosol, bedingt durch den hohen biogenen Schwefelanteil, zur Mobilisierung von Chlorid in Form von HCl direkt an Seesalzpartikeln oder an bereits auf den Filtern akkumuliertem Seesalzaerosol. Typischerweise ist Chlorid in Sommer um den Faktor 2.3 in bezug auf die Meerwasserzusammensetzung gegenüber Natrium abgereichert, wie in Abbildung 5-6 zu erkennen ist. Im Winter dagegen, von Mai bis August, wird im Mittel ein Cl^-/Na^+ -Verhältnis von 2.08 erreicht, was auf eine Abreicherung von Natrium gegenüber

Chlorid auf die bereits erwähnte Seesalzfraktionierung (siehe Kapitel 5.1) zurückzuführen ist [Wagenbach *et al.*, 1998a]. Dieses Verhältnis entspricht, im Rahmen der Fehlergrenzen, einem maximal möglichen Wert für das Cl^-/Na^+ -Verhältnis von 2.05, der sich ergibt, wenn sämtliches im Meerwasser gelöstes Sulfat während dieser Zeit dieser Fraktionierung und der damit verbundenen Auskristallisation von Mirabilit unterliegt.

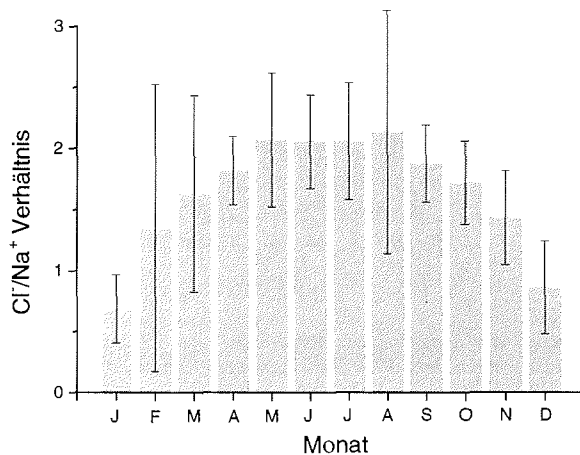


Abbildung 5-6: Jahresgang des Cl^-/Na^+ -Verhältnisses an der Neumayer-Station von 1983-2000. Die Chloridabreicherung im küstenantarktischen Aerosol im Sommer wird durch eine Mobilisierung von Chlorid aufgrund der hohen Azidität hervorgerufen.

5.5 Ammonium

Neben kontinentalem Calciumcarbonat und marinem Seesalzaerosol stellt Ammonium als weitere basische Komponente eine wichtige Spezies zur Kontrolle der Azidität der Atmosphäre dar. Quellen für atmosphärisches Ammonium in der antarktischen Troposphäre sind zum einen riesige Kolonien von Pinguinen, die auf dem antarktischen Kontinent brüten und sich zum Teil in direkter Nachbarschaft von Forschungsstationen befinden und zum anderen der Ozean [Legrand *et al.*, 1998].

Der Jahresgang der atmosphärischen Aerosol-Ammoniumkonzentration an der Neumayer-Station zeigt in Analogie zu den biogenen Schwefelverbindungen einen saisonalen Zyklus mit einem Maximum von $\sim 10 \text{ ng m}^{-3}$ im Südsommer (Dezember-März) und einem Winterminimum von $\sim 5 \text{ ng m}^{-3}$ (April-August). Abbildung 5-7 zeigt den saisonalen Charakter des Ammoniumjahresganges anhand der gemittelten Monatsdaten für die Jahre 1983-1999 (graue Balken) sowie für den Jahresgang 1999/2000 (schwarze Kreise).

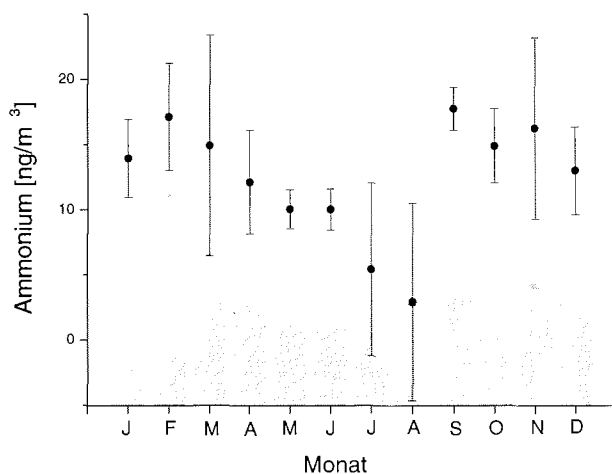


Abbildung 5-7: Vergleich der langjährigen Monatsmittel von 1983-1999 (graue Balken) und den gemittelten Monatswerten für das Jahr 1999-2000 (schwarze Kreise) für Ammonium an der Neumayer-Station. Die gemittelten Monatswerte beginnen im März 1999 und enden im Februar 2000, der Übersicht halber ist hier das Jahr von Januar bis Dezember dargestellt. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung der Monatsmittelwerte.

Als langjähriges Jahresmittel ergibt sich eine Ammoniumkonzentration an der Neumayer-Station von 7 ng m^{-3} , wogegen die mittlere Konzentration im Jahr 1999/2000 mit 13 ng m^{-3} um den Faktor 2, analog zu Nitrat, erhöht ist. Im Vergleich zu anderen Forschungsstationen im küstenantarktischen Bereich ist allerdings atmosphärisches Ammonium um den Faktor 3-7 im Sommer an der Neumayer-Station abgereichert, da hier keine Beeinflussung von lokalen Pinguinmissionen stattfindet [Legrand *et al.*, 1998]. Aufgrund der Kovariation von atmosphärischem Ammonium und der biogenen Schwefelverbindungen MSA^- und nss-Sulfat wird von einer marinen Quelle des Ammoniums ausgegangen. Es zeigt sich jedoch, dass Ammonium nur zu einem geringen Teil die aziden Schwefelkomponenten im antarktischen Küstenaerosol neutralisieren kann [Legrand *et al.*, 1998]. Für den Monat Januar kann dieser Anteil für die Sulfatneutralisation im Bereich der Neumayer-Station zu $\sim 7\%$ abgeschätzt werden.

5.6 Spurenelemente

Die Abbildung 5-8 zeigt die Jahresgänge anhand von Monatsmitteln der HV-Aerosolproben für das Jahr 1999/2000 an der Neumayer-Station für die ausgewählten Spurenelemente a) Lithium, b) Strontium, c) Rubidium, d) Aluminium, e) Vanadium, f) Eisen, g) Mangan, h) Chrom und i) Blei. Für die hier gezeigten Elemente liegen die mittleren Aerosolkonzentrationen deutlich über den ermittelten Nachweisgrenzen (vergleiche Tabelle A-3).

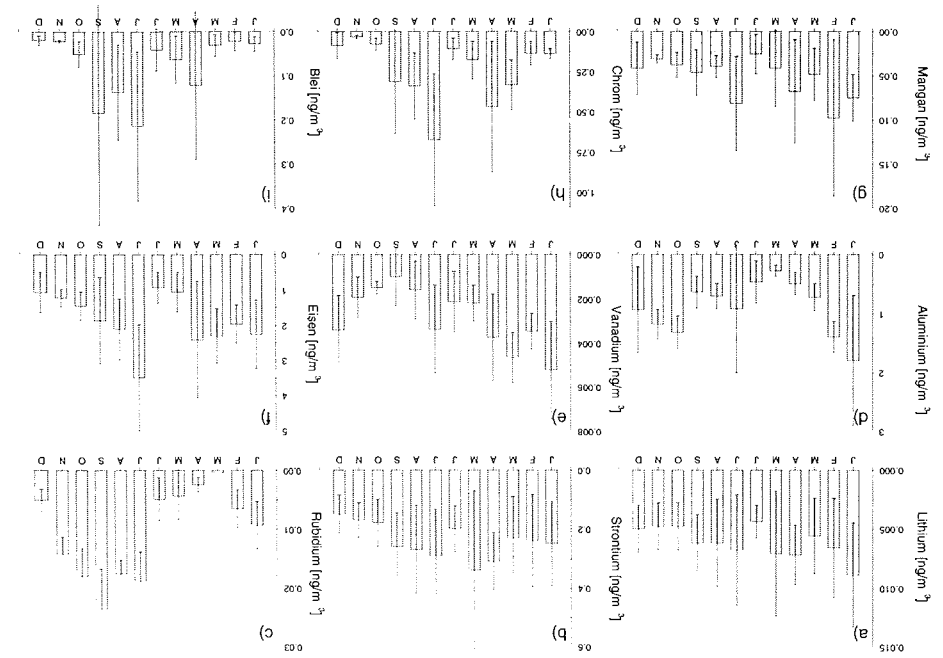


Abbildung 5-8: Jahresgang ausgewählter Spurenelemente der HV-Aerosolproben an der Neumayer-Station für das Jahr 1999/2000. Gezeigt sind die Monatsmittelwerte für a) Lithium, b) Strontium, c) Rubidium, d) Aluminium, e) Vanadium, f) Eisen, g) Chrom und h) Blei. Die gemittelten Monatswerte beginnen im März 1999 und enden im Februar 2000, der Übersicht halber ist hier das Jahr von Januar bis Dezember dargestellt. Die Fehlerbalken markieren die Standardabweichung der Monatsmittelwerte.

Wie in Abbildung 5-8a und b zu erkennen ist, zeigen die Elemente Lithium und Strontium einen wenig ausgeprägten Jahresgang. Leicht erhöhte Konzentrationen im Winter im Vergleich zum Sommer, wie es von Komponenten des Seesalz-aerosols zu erwarten ist (siehe Kapitel 5.4), werden auch für diese beiden Elemente beobachtet. Im Jahresmittel liegen die Werte für Lithium bei 6,1 pg m⁻³ und für Strontium bei 241,6 pg m⁻³.

Rubidium dagegen zeigt einen ausgeprägten Jahresgang mit einem Maximum Ende Winter/Anfang Frühjahr und einem Minimum Ende Sommer/Anfang Herbst (siehe Abbildung 5-8c). Im Jahresmittel liegt die Konzentration von Rubidium bei 10,4 pg m⁻³. Die Saisonalität deckt sich mit den Jahresgängen von Rußpartikeln (black carbon, BC), welche an Halley und am Südpol gemessen worden sind [Bodhaine, 1995; Wolff & Cachier, 1998]. Auch hier finden sich die Maxima im Frühjahr (Oktober) und die Minima im Herbst (Mai). Desweiteren zeigt der an der Neumayer-Station ermittelte Jahresgang von BC eine sehr gute Übereinstimmung mit den Saisonalitäten von atmosphärischem nss-Kalium und nss-Calcium (siehe 5.4). Die Jahresgänge dieser Spezies sind auf den Internet-Seiten des Alfred-Wegener-Institutes zu finden⁴. Als Quelle für BC in der Antarktis wird Biomassenverbrennung in tropischen Breiten angenommen [Wolff & Cachier, 1998]. Auch Kalium scheint während dieser Verbrennungsprozesse vermehrt in die Atmosphäre emittiert zu werden [Andrae, 1983; Andrae & Crutzen, 1997].

⁴ unter: <http://www.awi-bremmerhaven.de/GPH/results-HV.html#BC>

Aufgrund der hier zusammentreffenden Jahressgänge von BC und nss-Kalium mit dem von Rubidium kann für dieses Element ebenfalls ein Eintrag durch Biomassenverbrennung vermutet werden. Jedoch zeigt eine Korrelationsanalyse der Monatsmittelwerte von nss-Kalium (1983-2000) und Rubidium (1999/2000) einen nur schwach ausgeprägten linearen Zusammenhang ($r^2 = 0.3$).

Das Element Aluminium gilt als Tracer für den Eintrag von Mineralstaub in die antarktische Troposphäre. Die Abbildung 5-8d zeigt für dieses Element einen ausgeprägten Jahresgang mit einem Maximum der Konzentration in den Monaten Oktober bis Februar und einem Minimum im Winterhalbjahr. Im Jahresmittel liegt die Aluminiumaerosolkonzentration an der Neumayer-Station bei 904.3 pg m^{-3} . Im Gegensatz zu den Seesalzaerosolkomponenten, welche einen schwach ausgeprägten Jahresverlauf zeigen, reflektiert sich hier der Transport kontinentaler Luftmassen in die Antarktis. Abnehmende zyklonische Aktivitäten um den antarktischen Kontinent während des Südsommerhalbjahres und geringere Temperaturinversionen über der Eisoberfläche im Vergleich zum Südwinter erlauben einen effektiveren meridionalen Transport kontinentaler Luftmassen in die Antarktis. Dies ist verbunden mit einem erhöhten Depositionsfluss von mit kontinentalen Aerosolpartikeln assoziierten Elementen. Mit der Ausbildung des polaren Vortex Anfang Herbst nimmt der Einfluss kontinentaler Luftmassen innerhalb der antarktischen Troposphäre ab und, bedingt durch eine erhöhte Sturmaktivität, der Eintrag mariner Seesalzaerosolkomponenten zu [Cunningham & Zoller, 1981; Tuncel et al., 1989]. Unter der Annahme, dass Aluminium zu 7.96Gew% in der Erdkruste vorhanden ist [Wedepohl, 1995], lässt sich der Mineralstaubeintrag an der Neumayer-Station im Jahresmittel zu $\sim 11.4 \text{ ng m}^{-3}$ abschätzen.

Das Element Vanadium zeigt in Abbildung 5-8e in Analogie zu Aluminium einen vergleichbaren saisonalen Verlauf mit erhöhten Konzentrationen im Sommerhalbjahr. Allerdings tritt hier das Konzentrationsminimum Ende Winter/Anfang Frühjahr auf. Im Jahresmittel liegt die Vanadiumkonzentration bei 2.9 pg m^{-3} . Im Gegensatz hierzu ist in Abbildung 5-8f und g für die Elemente Eisen und Mangan kein eindeutiger saisonaler Trend zu erkennen. Das saisonale Maximum scheint aber auch im späten Südsommer während der Monate Januar bis April aufzutreten, jedoch werden auch für den Monat Juli hohe Konzentrationen gemessen. Im Jahresmittel liegt die Eisenkonzentration bei 1.85 ng m^{-3} , wohingegen die mittlere gemessene Jahreskonzentration von Mangan mit 53.0 pg m^{-3} das bereits in einer früheren Arbeit bestimmte Jahresmittel der Mangankonzentration an der Neumayer-Station [Görlach, 1988] um einen Faktor von ~ 6 übersteigt.

Abbildung 5-8h und Abbildung 5-8i zeigen den ermittelten Jahresgang für die Elemente Chrom und Blei an der Neumayer-Station. Für beide Elemente sind deutlich höhere Konzentrationen während des Winterhalbjahres zu erkennen. Das Jahresmittel der Chromkonzentration wurde zu 240.8 pg m^{-3} bestimmt, für Blei ergibt sich wiederum im Vergleich mit den Untersuchungen von Görlach [1988] mit 78.1 pg m^{-3} eine um den Faktor von ~ 7 erhöhte mittlere Jahreskonzentration. Die Ursache für die beobachteten Diskrepanzen der Aerosolkonzentrationen für die Elemente Blei und Mangan zwischen dieser und der Arbeit von Görlach [1988] lässt sich nicht abschließend klären, da hierfür mehrere Jahressgänge analysiert werden müssten, um einen Einblick in die natürliche Variabilität zu erhalten.

Das Element Kobalt (nicht in Abbildung 5-8 gezeigt) ähnelt im saisonalen Konzentrationsverlauf dem Element Vanadium mit erhöhten Konzentrationen im Sommerhalbjahr

und einem Konzentrationsminimum Ende Winter/Anfang Frühjahr. Das Jahresmittel der Kobalt-Konzentration wurde zu 5.9 ng m^{-3} bestimmt.

Nachfolgende Tabelle 5-1 gibt eine Übersicht über die ermittelten Spurenelementkonzentrationen der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Elemente und Vergleichsdaten aus der Literatur.

Tabelle 5-1: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen von Spurenelementen in der Antarktis.

Element	Sommer [pg m^{-3}]	Winter [pg m^{-3}]	Referenz
Aluminium	730 ± 240	320 ± 110	[Tuncel et al., 1989]
	830 ± 410	300 ± 40	[Cunningham & Zoller, 1981]
	$2390^a, 10900^b$	$3370^a, 6100^b$	[Artaxo et al., 1992]
	194 ± 19		[Dick, 1991]
	1224 ± 340	584 ± 204	diese Arbeit
Mangan	8.9 ± 1.8	4.2 ± 0.9	[Tuncel et al., 1989]
	14 ± 6	6.7 ± 4.5	[Cunningham & Zoller, 1981]
	$230^a, 430^b$	$95^a, 160^b$	[Artaxo et al., 1992]
	13.1 ± 7.3	5.2 ± 2.2	[Görlach, 1988]
	55 ± 23	51 ± 19	diese Arbeit
Eisen	660 ± 280	280 ± 120	[Tuncel et al., 1989]
	680 ± 250	250 ± 120	[Cunningham & Zoller, 1981]
	$1010^a, 12100^b$	$420^a, 4210^b$	[Artaxo et al., 1992]
	1717 ± 491	1984 ± 859	diese Arbeit
Vanadium	1.1 ± 0.4	0.42 ± 0.06	[Tuncel et al., 1989]
	1.6 ± 0.6	~ 0.9	[Cunningham & Zoller, 1981]
	3.4 ± 1.3	2.4 ± 1.0	diese Arbeit
Rubidium	2.4 ± 0.7	1.3 ± 0.4	[Tuncel et al., 1989]
	<4	3.0 ± 1.1	[Cunningham & Zoller, 1981]
	$130^a, 230^b$	$280^a, -$	[Artaxo et al., 1992]
	8.9 ± 5.8	11.9 ± 8.2	diese Arbeit
Strontium	31 ± 12	<150	[Cunningham & Zoller, 1981]
	$310^a, 730^b$	$320^a, 530^b$	[Artaxo et al., 1992]
	203 ± 38	280 ± 43	diese Arbeit
Chrom	29 ± 8	20 ± 10	[Tuncel et al., 1989]
	13 ± 7	11 ± 3	[Cunningham & Zoller, 1981]
	$1890^a, 380^b$	$970^a, 690^b$	[Artaxo et al., 1992]
	134 ± 96	347 ± 187	diese Arbeit
Blei	$200^a, 600^b$	$160^a, 670^b$	[Artaxo et al., 1992]
	4.7 ± 0.8		[Dick, 1991]
	13.2 ± 3.7	9.8 ± 5.4	[Görlach, 1988]
	29 ± 11	127 ± 61	diese Arbeit
Kobalt	0.77 ± 0.29	0.45 ± 0.33	[Tuncel et al., 1989]
	0.60 ± 0.21	0.40 ± 0.13	[Cunningham & Zoller, 1981]
	5.9 ± 3.2	5.8 ± 2.5	diese Arbeit

^a Partikeldurchmesser $<2.0 \text{ }\mu\text{m}$; ^b Partikeldurchmesser $2.0\text{--}15.0 \text{ }\mu\text{m}$

Hierbei fasst die Arbeit von *Cunningham & Zoller [1981]* Messungen von vier Sommerkampagnen (1971, 1975, 1976 und 1978) sowie zwei Überwinterungsperioden (1975 und 1976) an der Amundsen-Scott-Station am Südpol zusammen. Die Messungen von *Tuncel et al. [1989]* beziehen sich im Zeitraum von Februar 1979 bis November 1983 ebenfalls auf die Amundsen-Scott-Station. *Artaxo et al. [1992]* haben in ihrer Arbeit Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung des Aerosols an der brasilianischen Forschungsstation Comandante Ferraz auf der King-Georg-Insel im Bereich der antarktischen Halbinsel von 1985 bis 1988 veröffentlicht. Hierbei wurden in zwei unterschiedlichen Größenbereichen ($d_p < 2 \mu\text{m}$; $2 \mu\text{m} < d_p < 15 \mu\text{m}$) die Aerosolkonzentrationen klassifiziert. Die Ergebnisse von *Dick [1991]* beziehen sich auf Messungen ebenfalls im Bereich der Antarktischen Halbinsel während einer Sommerkampagne im Jahr 1984/85. Die Untersuchungen von *Görlach [1988]* fanden an der Georg-von-Neumayer-Station im Zeitraum von 1983 bis 1984 statt.

Die im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit gemessenen Spurenelementkonzentrationen beziehen sich auf den Zeitraum März 1999 bis Februar 2000. Die Werte für den Sommer sind als Mittel der Monate von Oktober bis März, die Werte für den Winter als Mittel der Monate April bis Oktober angegeben. Grundsätzlich ist zu erkennen, dass die gemessenen Spurenelementkonzentrationen im Bereich der Küstenregion an der Neumayer-Station höher sind, als die von *Cunningham & Zoller [1981]* und *Tuncel et al. [1989]* berichteten Werte für die Zentralantarktis am Südpol. Sie liegen jedoch im Vergleich zu den im Bereich der antarktischen Halbinsel gemessenen Werten von *Artaxo et al. [1992]* deutlich niedriger. Auffällig ist im direkten Vergleich mit den Daten der damaligen Georg-von-Neumayer-Station [*Görlach, 1988*], dass für die Elemente Blei und Mangan erhebliche Konzentrationsunterschiede bestehen. Identisch hierbei ist, dass die im Sommerhalbjahr im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Aerosolkonzentrationen beider Elemente um einen Faktor von 2-4 gegenüber den älteren Messungen erhöht sind, im winterlichen Halbjahr jedoch dagegen um einen Faktor von 10-12.

5.7 Anreicherungs-faktoren

Die Berechnung von Anreicherungs-faktoren (engl.: enrichment factor EF) dient zur Beurteilung über eine An- bzw. Abreicherung eines in der Probe bestimmten Elementgehaltes gegenüber konstanter Elementzusammensetzungen im Referenzmedium Meerwasser bzw. Erdkruste und kann somit Aussagen über die Quelle des untersuchten Elementes ermöglichen. Der Anreicherungs-faktor *EF* ist definiert als der Quotient der Verhältnisse eines Elementes *X* gegenüber einem Referenzelement *R* einer untersuchten Probe *P* und einem Referenzmedium *RM*:

$$EF = \frac{X_P/R_P}{X_{RM}/R_{RM}} \quad \text{Gleichung 5-2}$$

Zur Bestimmung der Anreicherungs-faktoren gegenüber dem Referenzmedium Meerwasser [*Holland, 1978*] wurde als Referenzelement Natrium, gegenüber dem Referenzmedium Erdkruste [*Wedepohl, 1995*] das Element Aluminium ausgewählt.

Abbildung 5-9 zeigt die ermittelten EF-Werte der HV-Aerosolproben für das Jahr 1999/2000 gegenüber a) der Erdkruste und b) dem Meerwasser für das Sommer- bzw.

das Winterhalbjahr (weiße bzw. graue Balken). Erreicht der EF gegenüber der Erdkruste einen Wert >10 (horizontale Linie), spricht man von einer Anreicherung gegenüber dieser. Erreicht der EF gegenüber Meerwasser Werte von >1 , bezeichnet man diese Elemente bereits als angereichert, da das Meerwasser, im Gegensatz zur Erdkruste, eine viel homogenere Zusammensetzung aufweist.

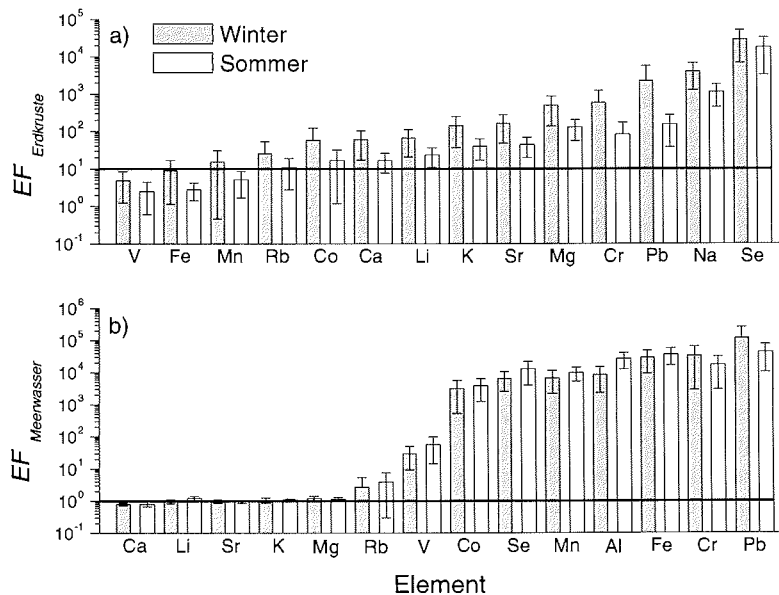


Abbildung 5-9: Anreicherungsfaktoren verschiedener Elemente der untersuchten HV-Aerosolproben für das Jahr 1999/2000 an der Neumayer-Station gegenüber a) Erdkruste und b) Meerwasser dargestellt für das Sommer- bzw. Winterhalbjahr (weiße bzw. graue Balken).

Für das küstenantarktische Aerosol an der Neumayer-Station ergeben sich unabhängig vom Betrachtungszeitraum für die Elemente Calcium, Lithium, Strontium, Kalium und Magnesium keine Anreicherungen gegenüber dem Meerwasser und können somit diesem eindeutig als Quelle zugeordnet werden (siehe Abbildung 5-9b). Gegenüber dem Erdkrustenmaterial beobachtet man für alle Seesalzkomponenten eine erhöhte Anreicherung im Winterhalbjahr (vergl. Abbildung 5-9a). Dies ist zurückzuführen auf den geringeren Einfluss kontinentaler Luftmassen aufgrund einer besseren Abschirmung durch den polaren Vortex verbunden mit dem gleichzeitig auftretenden erhöhten Eintrag mariner Aerosole im Winterhalbjahr.

Rubidium zeigt moderate Anreicherungsfaktoren gegenüber beiden Referenzmedien. Damit scheint sich zu bestätigen, dass es eine zusätzliche Quelle für dieses Element geben muss. Es wurde aufgrund des Jahresganges mit einem Maximum im Frühjahr und einem Minimum im Herbst, in Analogie zu den beobachteten Saisonalitäten von BC (black carbon) und nss-Kalium, ein Eintrag von Rubidium durch Biomassenverbrennung vermutet.

Während des Sommerhalbjahres ergeben sich für die Elemente Vanadium, Eisen und Mangan Anreicherungsfaktoren gegenüber der Erdkruste von 2 bis 5 (Abbildung 5-9a)

und sind somit zum Erdkrustenmaterial zu zählen. Im Winterhalbjahr erhöht sich für alle drei betrachteten Elemente dieser Wert um einen Faktor 2 bis 3. Für einen solchen Anstieg könnte eine zusätzliche Quelle dieser Elemente, eine Änderung bezüglich der Region und Stärke der Quelle oder auch veränderte Transportbedingungen eine Rolle spielen.

Selen zeigt gegenüber beiden Referenzmedien deutlich erhöhte Anreicherungsfaktoren von $\sim 10^4$. Dies kann, wie bereits ausführlich in Kapitel 5.2 beschrieben, auf eine marine biogene Produktion zurückgeführt werden. Konsistent ist auch hier die saisonale Änderung der EF-Werte. Während im Sommer, zu Zeiten stattfindender Bioproduktion, höhere Anreicherungen gegenüber Meerwasser gefunden werden, ist im Winterhalbjahr der größere Einfluss mariner Aerosole gegenüber dem Krustenmaterial sichtbar.

Als anthropogen beeinflusst gelten Elemente wie Kobalt, Chrom und Blei, da sie erhöhte Anreicherungen gegenüber beiden Referenzmedien zeigen. Gegenüber Meerwasser liegen die Anreicherungsfaktoren dieser drei Elemente zwischen 3000 und 44000. Für Blei und Chrom beobachtet man außerdem im Winter höhere Werte als im Sommerhalbjahr. Die Anreicherungen gegenüber der Erdkruste erreichen Werte zwischen 17 (Kobalt, Sommer) und 2300 (Blei, Winter) mit generell höheren Werten im Winter als im Sommer. Die beobachteten Anreicherungen können neben der vermuteten anthropogenen Quelle auch bzw. zusätzlich marinen Ursprungs sein. Es wurden bereits Fraktionierungsmechanismen beschrieben, die eine Anreicherung von Spurenmetallen in Seewassertropfen bzw. der Oberflächenwassergrenzschicht gegenüber der Meerwasserzusammensetzung hervorrufen [Van Grieken et al., 1974]. Jedoch können Kontaminationen dieser Spurenelemente bei der Probenahme bzw. Probenaufbereitung nicht ausgeschlossen werden.

Im Vergleich zu der früheren Arbeit von Görlach [1988] zeigt sich für das Element Blei eine stärkere Anreicherung gegenüber der Erdkruste im Aerosol an der Neumayer-Station. Während im Rahmen dieser Arbeit gegenüber der Erdkruste ein Anreicherungsfaktor von ~ 150 bzw. ~ 2300 für Blei im Sommer bzw. im Winter berechnet wurde, zeigt die Arbeit von Görlach [1988] Anreicherungsfaktoren für dieses Element im Sommer von 76 bzw. 175 im Winter. Allerdings wurde in diesen Untersuchungen Mangan als Referenzelement der Erdkruste gewählt, da Aluminium nicht bestimmt wurde. Würde das Element Mangan auch in dieser Arbeit als Referenzelement benutzt, ergäben sich Anreicherungen für das Element Blei von ~ 35 in Sommer und ~ 170 im Winter. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Görlach [1988]. Somit lässt sich letztendlich nicht eindeutig klären, worauf die Unterschiede in den gemessenen Aerosolkonzentrationen für diese beiden Elemente beruhen.

5.8 Zusammenfassung

Der Aerosolhaushalt an der Neumayer-Station zeigt folgende Auffälligkeiten und Trends:

- Die atmosphärischen Konzentrationen der Hauptaerosolkomponenten nss-Sulfat, MSA, Nitrat und Ammonium zeigen regelmäßige und ausgeprägte Jahresgänge. Deutlich ausgeprägte Jahresgänge konnten ebenso für die Spurenstoffkomponenten Aluminium, Selen und Rubidium beobachtet werden.
- Die zeitlichen Verläufe der Spurenstoffkonzentrationen von Vanadium, Mangan und Blei zeigen weniger stark ausgeprägte saisonale Zyklen, jedoch werden höhere Konzentrationen im Südsommer beobachtet.
- Der zeitliche Verlauf der Seesalzkonzentration aller Seesalzkomponenten ist weniger saisonal und mehr episodisch ausgeprägt. Höhere Luftkonzentrationen im Winterhalbjahr werden auf eine erhöhte Sturmaktivität zurückgeführt. Das Cl^-/Na^+ -Verhältnis zeigt eine ausgeprägte Saisonalität mit Abreicherungen von Chlorid gegenüber dem Meerwasser im Sommer, bedingt durch die hohe Azidität des Aerosols, sowie einer Abreicherung von Natrium gegenüber dem Meerwasser im Winter, bedingt durch die Seesalzfraktionierung und der damit verbundenen Auskristallisation von Mirabilit.
- Der atmosphärische Schwefel- und Selenhaushalt wird in der antarktischen Küstenregion durch die biogene Produktivität des südpolaren Ozeans kontrolliert.

In Abbildung 5-10 ist die mittlere Aerosolzusammensetzung an der Neumayer-Station für die Monate Januar 2000 (südhemisphärischer Sommer) und Juli 1999 (südhemisphärischer Winter) dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Gesamtaerosolmasse ($\sim 1400 \text{ ng m}^{-3}$) vergleichbar ist, jedoch aufgrund der bereits beschriebenen Saisonalitäten der Aerosolkomponenten erhebliche Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen Sommer und Winter auftreten.

Das Seesalz ist der Hauptbestandteil des Aerosols der Küstenregion an der Neumayer-Station. Im Sommer liegt der Anteil bei $\sim 50\%$, im Winter steigt er sogar auf $>90\%$. Sulfat und Methansulfonat haben zusammen im Sommer einen Anteil an der Gesamtaerosolmasse von $\sim 45\%$, im Winter sinkt dieser auf $\sim 4.5\%$. Hierbei beträgt der Anteil von nss-Sulfat am Gesamtsulfat im südhemisphärischen Sommeraerosol $\sim 84.5\%$, im Juli sinkt dieser Prozentsatz auf $\sim 52.4\%$.

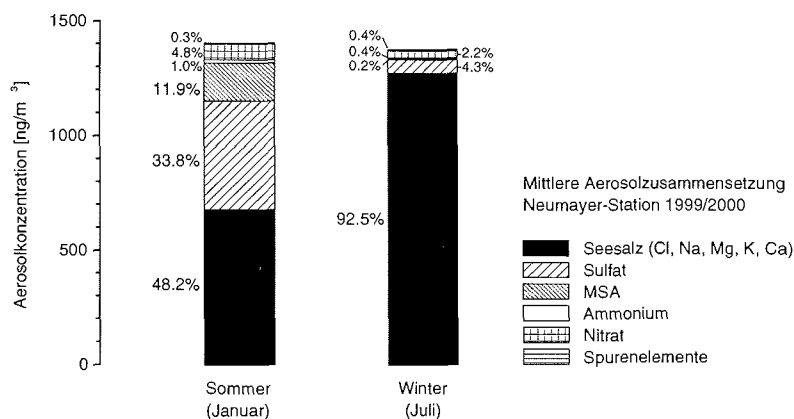


Abbildung 5-10: Mittlere Aerosolzusammensetzung an der Neumayer-Station nach Massenanteilen. Gezeigt sind die Monatsmittel für Januar 2000 (Südsommer) und Juli 1999 (Südwinter) der untersuchten HV-Filterserie 1999/2000.

Der prozentuale Massenanteil der Stickstoffkomponenten Nitrat und Ammonium liegt im Januar bei ~4,8% bzw. ~1% und verringert sich im südhemisphärischen Winteraerosol im Monat Juli jeweils um den Faktor von ~2. Die Summe aller untersuchten Spurenelementkonzentrationen (Li, Sr, Rb, Al, V, Fe, Mn, Cr, Pb, Co, Se) ist, unabhängig von der Jahreszeit, sehr gering und hat jeweils nur einen prozentualen Massenanteil am Gesamtaerosol von <0,5%.

Mittels der Aufstellung einer Ionenbilanz zwischen Kationen und Anionen lässt sich desweiteren die Azidität, ein grober Anhaltspunkt für den Säuregehalt des Aerosols, abschätzen. Hierzu werden die in Einheiten von neq m^{-3} umgerechneten Ionenkonzentrationen folgendermaßen zusammengefasst [Legrand & Delmas, 1988]:

$$[H^+] + [Na^+] + [NH_4^+] + [Mg^{2+}] + [K^+] + [Ca^{2+}] = [MSA^-] + [SO_4^{2-}] + [Br^-] + [Cl^-] + [NO_3^-] \quad \text{Gleichung 5-3}$$

Der Anteil der Anionen, welcher hierbei nicht durch Kationen bilanziert werden kann, wird dem H^+ zugeschrieben. Diese Berechnung ergibt für den Monat Juli eine ausgeglichene Ionenbilanz zwischen Kationen und Anionen. Für den Sommermonat Januar kann eine positive H^+ -Konzentration von $4,05 \text{ neq m}^{-3}$ ermittelt werden. Dies entspricht einer H^+ -Fraktion des Ladungshaushaltes von ~18,6% am Gesamtkationenbudget des Aerosols an der Neumayer-Station im Sommer.

6 Aerosol in der kontinentalen Antarktis

Im vorangegangenen Kapitel wurde der Aerosolhaushalt im Bereich der Neumayer-Station in der küstennahen Antarktis hinsichtlich saisonaler Variabilitäten und der Quellen des Aerosols vorgestellt. Deutlich reflektiert sich hier die Dominanz der lokalen Quelle des Südozeans. In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der Untersuchungen zum Aerosolhaushalt in der kontinentalen Antarktis im Bereich der Kohnen-Station präsentiert. Aufgrund schwieriger logistischer Situationen liegen dafür nur Messungen während des südpolaren Sommers vor. Untersuchungen des Luft-Firn-Transferprozesses atmosphärischer Spurenstoffe sind ebenso Bestandteil dieser Studien und dienen einem besseren Verständnis bei der Rekonstruktion atmosphärischer Spurenstoffe aus polaren Eiskernen.

6.1 Mittlere Aerosolzusammensetzung an der Kohnen-Station

In der Abbildung 6-1 ist die mittlere Aerosolzusammensetzung an der Kohnen-Station der jeweils untersuchten Zeiträume von Anfang Januar bis Anfang/Mitte Februar der Jahre 2000 bis 2002 gezeigt. Die Aerosolcharakteristik spiegelt deutlich Unterschiede im Vergleich zur mittleren Aerosolzusammensetzung im Sommer an der Neumayer-Station (siehe Abbildung 5-10) bezüglich der Aerosolmasse und der chemischen Zusammensetzung wider.

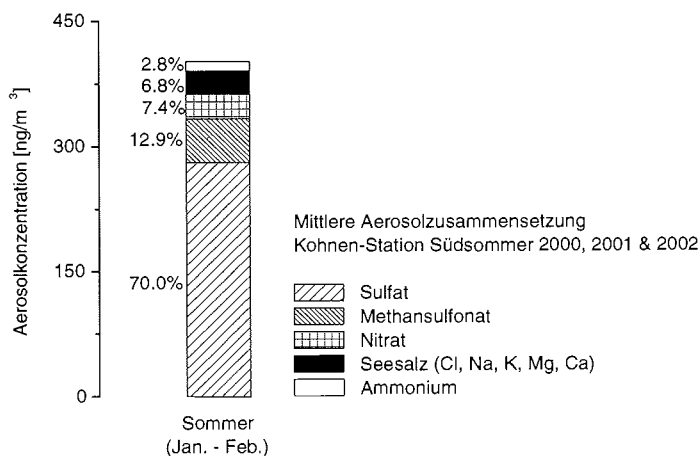


Abbildung 6-1: Mittlere Aerosolzusammensetzung an der Kohnen-Station nach Massenanteilen für den Südsommer 2000, 2001 und 2002.

Die mittlere Aerosolmasse im südhemisphärischen Sommer an der Kohnen-Station ist mit $\sim 402 \text{ ng m}^{-3}$ um einen Faktor ~ 3.5 geringer als im antarktischen Küstengebiet der Neumayer-Station in einem vergleichbaren Zeitraum. Desweiteren sinkt der prozentuale Seesalzanteil im Untersuchungszeitraum von $\sim 48.2\%$ im Küstengebiet auf $\sim 6.8\%$ an der Kohnen-Station. Zurückzuführen ist dieser Befund auf die Tatsache, dass das Seesalze-

rosol im antarktischen Küstengebiet als Produkt lokaler mariner Emissionen einen hohen Anteil an Seesalzpartikeln in der Coarse-Fraktion mit einem Durchmesser von $\sim 5 \mu\text{m}$ besitzt [Hillamo *et al.*, 1998; Jourdain & Legrand, 2002]. In das Innere der Antarktis transportierte Luftmassen sind aufgrund von Depositionsprozessen effektiv an diesen relativ großen Seesalzpartikeln abgereichert. Untersuchungen zur Größenverteilung von Aerosolpartikeln an der finnischen Station Aboa (Entfernung $\sim 150 \text{ km}$ zum Weddell-See) haben gezeigt, dass die Seesalzfraktion hier die Hauptmode der Größenverteilung bei einem Teilchendurchmesser von $\sim 2 \mu\text{m}$ aufweist [Kerminen *et al.*, 2000; Teinilä *et al.*, 2000]. Die Hauptkomponenten des kontinentalen Aerosols an der Kohnen-Station im südhemisphärischen Sommer sind die Schwefelverbindungen Sulfat und Methansulfonat mit $\sim 70.0\%$ bzw. $\sim 12.9\%$ Massenanteil am Gesamtaerosol. Damit ist der prozentuale Massenanteil beider Komponenten im Vergleich zum küstennahen Bereich an der Neumayer-Station im vergleichbaren Zeitraum rund doppelt so groß. Der mittlere Anteil von nss-SO_4^{2-} am Gesamtsulfat liegt bei 99.4% . Charakteristisch für das Aerosol in der Kohnen-Station ist seine hohe Azidität. Mit Hilfe der Ionenbilanz (Gleichung 5-3) ergibt sich im Mittel eine H^+ -Konzentration von 5.9 neq m^{-3} , was einer mittleren H^+ -Fraktion des Ladungshaushaltes von $\sim 78.4\%$ des Gesamtkationenbudgets des Aerosols in der kontinentalen Antarktis entspricht. Der Anteil der gasförmigen Mineralsäuren HNO_3 und HCl am Gesamtnitrat bzw. Gesamtchlorid ist demzufolge sehr hoch und liegt im Mittel zwischen $53\text{-}67\%$ bzw. $70\text{-}88\%$. Die nss -Anteile von Magnesium, Kalium und Calcium sind gegenüber der Neumayer-Station (siehe 5.4) um einen Faktor 4-8 höher.

Tabelle 6-1: Übersicht über die chemische Zusammensetzung des Aerosols an der Kohnen-Station während des südhemisphärischen Sommers von Jan./Feb. 2000 bis Jan./Feb. 2002.

Aerosolkomponente	Zeitraum		
	6.1.-6.2. 2000	11.1.-4.2. 2001	8.1.-11.2. 2002
SO_4^{2-} [ng m^{-3}]	353.3	163.6	319.8
nss-SO_4^{2-} [%]	99.2	99.6	99.5
MSA^- [ng m^{-3}]	59.0	19.0	74.5
$\text{MSA}^-/\text{nss-SO}_4^{2-}$	0.156	0.103	0.203
NO_3^- [ng m^{-3}]	29.3	52.7	20.3 ^a
HNO_3 [%]	67.4	54.0	53.4 ^a
Cl^- [ng m^{-3}]	28.3	4.3	9.7 ^a
HCl [%]	82.3	88.4	70.3 ^a
Na^+ [ng m^{-3}]	12.0	2.4	5.9
Cl^-/Na^+	2.6	2.6	1.6 ^a
NH_4^+ [ng m^{-3}]	10.5	14.8	9.2
Mg^{2+} [ng m^{-3}]	1.1	0.5	1.7
nss-Mg^{2+} [%]	6.4	41.5	48.2
K^+ [ng m^{-3}]	2.1	0.5	0.4
nss-K^+ [%]	67.9	73.0	39.4
Ca^{2+} [ng m^{-3}]	7.6	3.9	6.3
nss-Ca^{2+} [%]	80.9	96.4	87.4
H^+ [%]	81.5	72.8	76.9

^a vom 31.1. bis 11.2. 2002

6.2 Räumliche Variabilität des antarktischen Aerosols

Im folgenden Abschnitt wird die räumliche Variabilität ausgewählter Aerosolkomponenten der antarktischen Troposphäre anhand gleichzeitiger Beprobungen im Zeitraum vom 3. Januar bis zum 7. Februar 2000 an der Neumayer- und Kohlen-Station untersucht. Explizit sei hier noch einmal auf die Unterschiede bezüglich der Probenahme und Besaugungsdauer (siehe Kapitel 4.2.1) hingewiesen. Im Falle der Aerosolbeprobung an der Kohlen-Station handelt es sich um eine Low-Volume-Besaugung einer Teflon/ Nylon-Filterkombination mit einer zeitlichen Auflösung von ~24 h, hingegen werden an der Neumayer-Station Zellulose-Filter über einen Zeitraum von ca. einer Woche beprobt.

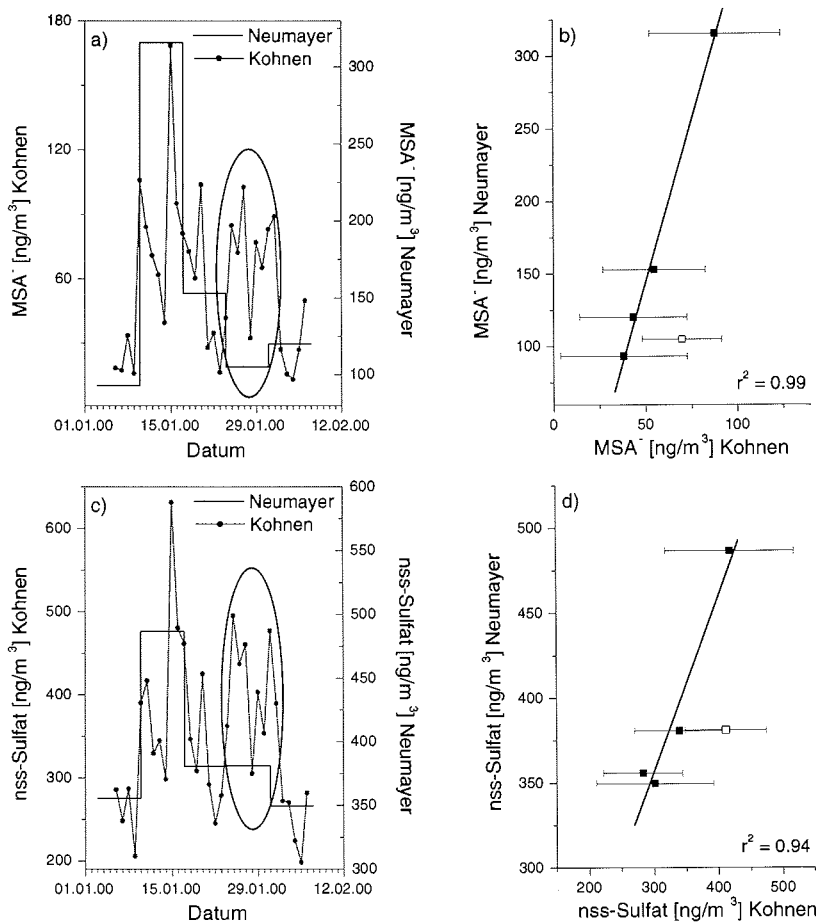


Abbildung 6-2: Aerosolkonzentrationen für den Zeitraum vom 3. Januar bis zum 7. Februar 2000 an der Kohlen- und Neumayer-Station für Methansulfonat (a) und nss-Sulfat (c), sowie Korrelationen der Wochenmittelwerte der Neumayer- und Kohlen-Daten für Methansulfonat (b) und nss-Sulfat (d), (siehe Text). Die Fehlerbalken markieren die einfache Standardabweichung der Wochenmittelwerte an der Kohlen-Station. Die nicht ausgefüllten quadratischen Symbole kennzeichnen die in den jeweils linken Graphen markierten Perioden und sind für die Regressionsanalyse nicht berücksichtigt worden.

Abbildung 6-2 bis Abbildung 6-4 zeigen die zeitlichen Konzentrationsverläufe an der Kohnen- und Neumayer-Station folgender Aerosolkomponenten; MSA⁻ und nss-Sulfat (Abbildung 6-2a und c); Natrium (Abbildung 6-3a); Nitrat als Gesamtnitrat (p-NO₃⁻ + HNO₃) und Chlorid als Gesamtchlorid (p-Cl⁻ + HCl) (Abbildung 6-4a und c). Rechts dieser Graphen sind in den Abbildungen die Aerosolkonzentrationen der jeweils betrachteten Komponenten an der Neumayer-Station gegen die jeweiligen (über den Zeitraum der Aerosolbesaugung an der Neumayer-Station) gemittelten Aerosolkonzentrationen an der Kohnen-Station gegeneinander aufgetragen dargestellt. Allerdings umfasste die Messkampagne an der Kohnen-Station im Jahr 2000 keine 5 Wochen, so dass für die Konzentrationsmittel der ersten und letzten Woche im betrachteten Untersuchungszeitraum ein bzw. drei Datenpunkte (Tage) zum Erreichen einer vollständigen zeitlichen Deckung fehlen.

Wie aus Abbildung 6-2a und c hervorgeht, besteht für die biogenen Schwefelverbindungen MSA⁻ und nss-Sulfat eine vergleichbare zeitliche Variation der Aerosolkonzentrationen an der küstennahen Neumayer-Station und der Kohnen-Station auf dem antarktischen Plateau. Es zeigt sich, dass ein signifikanter linearer Zusammenhang zwischen den Aerosolkonzentrationen an beiden Standorten für MSA⁻ ($r^2 = 0.99$) (Abbildung 6-2b) und nss-Sulfat ($r^2 = 0.94$) (Abbildung 6-2d) im betrachteten Untersuchungszeitraum existiert. Allerdings sieht man in der Periode vom 24. bis zum 31. Januar 2000 (siehe Markierungen in den Abbildung 6-2a und c) eine Diskrepanz dieses beobachteten Zusammenhangs. Während die Aerosolkonzentrationen in diesem Zeitraum an der Kohnen-Station deutlich höher sind im Vergleich zu den Tagen vor und nach dieser Zeitspanne, zeigt der zeitliche Konzentrationsverlauf der biogenen Schwefelaerosole an der Neumayer-Station keinen Anstieg in dieser Zeit. Für die Regressionsanalyse wurde demzufolge der zu dieser Periode zugehörige Datenpunkt (markiert als offenes quadratisches Symbol) nicht berücksichtigt (siehe Abbildung 6-2b und d).

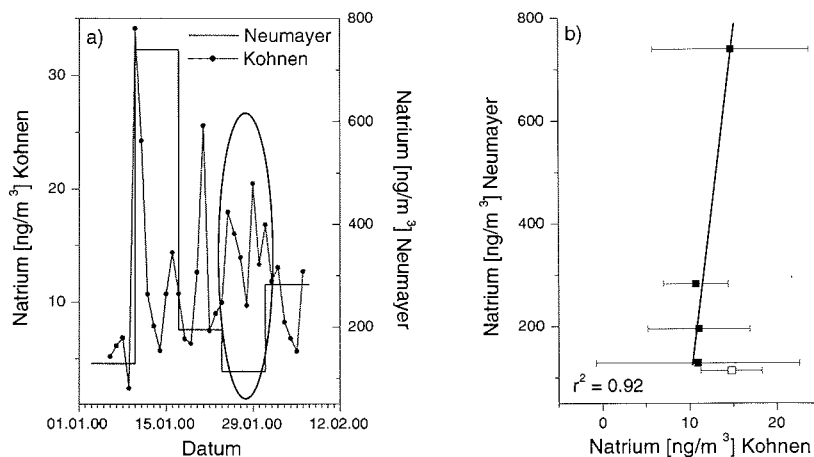


Abbildung 6-3: Fortsetzung. Wie Abbildung 6-2 nur für Natrium.

Natrium zeigt in Analogie zu den biogenen Schwefelaerosolverbindungen einen gleichförmigen Trend der Aerosolkonzentrationen an beiden Standorten (Abbildung 6-3a), was sich auch in der Korrelation der Wochenmittelwerte der Natriumkonzentration widerspiegelt ($r^2 = 0.92$) (Abbildung 6-3b). Hierbei wurde ebenfalls der als offen darge-

stellte Datenpunkt bei der linearen Regression nicht berücksichtigt.

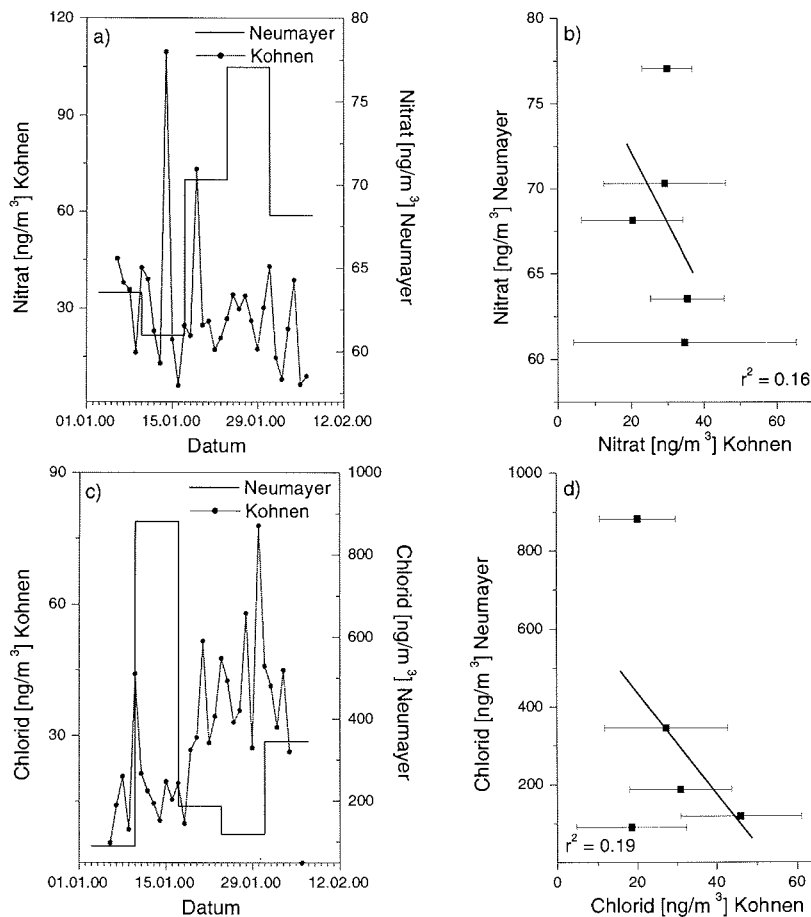


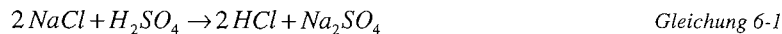
Abbildung 6-4: Fortsetzung. Wie Abbildung 6-2 nur für Nitrat - als Gesamtnitrat $p\text{-NO}_3^- + \text{HNO}_3$ - (a und b) und Chlorid - als Gesamtchlorid $p\text{-Cl}^- + \text{HCl}$ - (c und d).

Im Gegensatz dazu ist für die Aerosolkomponenten Nitrat und Chlorid kein Zusammenhang in den zeitlichen Aerosolkonzentrationsverläufen an beiden Standorten erkennbar (siehe Abbildung 6-4a und c). Auch aus der Auftragung der Neumayer-Daten gegen die gemittelten Wochendaten der Kohnen-Station, bei der diesmal alle Wochenmittelwerte berücksichtigt wurden (Abbildung 6-4b und d), ergibt sich kein interpretierbarer Zusammenhang der Aerosolkonzentrationen dieser beiden Spezies an den Untersuchungsstandorten.

Die beobachteten signifikanten Korrelationen der Aerosolkonzentrationen von MSA^- , nss-Sulfat und Natrium an beiden Untersuchungsstandorten lassen eine homogene Aerosolverteilung innerhalb der antarktischen Troposphäre und ein konservatives Verhalten dieser Aerosolpezies im Untersuchungszeitraum vermuten. Alle drei Aerosolpezies haben ihre Quelle im Ozean, Natrium wird durch *Seaspray* in die Atmosphäre eingetragen (siehe 5.4), die biogenen Schwefelverbindungen entstammen der atmosphä-

rischen Oxidation von DMS (siehe 5.1). Relativ höhere Aerosolkonzentrationen an der Neumayer-Station reflektieren somit die nähere Quellregion. Mit größerer Distanz zum Ozean und zunehmender Höhe unterliegen jedoch die Aerosole auf ihrem Transportweg zur Kohnen-Station dem sogenannten Kontinentaleffekt und Höheneffekt. Hierdurch nehmen die luftseitigen Aerosolkonzentrationen ab. Die Abnahme ist jedoch proportional zur Depositionsgeschwindigkeit, Partikel mit größeren Radien sedimentieren schneller als kleinere Partikel. Demzufolge ist auch die relative Abnahme der Aerosolkonzentration im Falle von Natrium wesentlich höher, da diese Aerosolspezies hauptsächlich in der Coarse-Mode auftritt [Hillamo *et al.*, 1998; Teinilä *et al.*, 2000]. Hingegen sind die biogenen Schwefelverbindungen im Aerosol größtenteils in der Akkumulations-Mode zu finden [Kerminen *et al.*, 2000]. Damit verbunden ist somit eine längere Aufenthaltszeit in der Troposphäre, was dazu führt, dass diese Verbindungen über einen größeren Weg transportiert werden können, bevor sie deponiert werden.

Im Gegensatz dazu zeigen die Konzentrationen von Nitrat und Chlorid keinerlei signifikante Zusammenhänge an beiden Untersuchungsstandorten. Wie bereits in Kapitel 5.4 beschrieben ist, kommt es im Sommer folgendermaßen zu einer Mobilisierung von HCl aus dem Seesalzaerosol [Legrand & Delmas, 1988]:



Ausschlaggebend für die fehlende Korrelation der Nitrat- und Chloridkonzentrationen des Aerosols an beiden Standorten scheinen unterschiedliche Verlustmechanismen der partikelgebundenen und der mobilisierten Aerosolphase zu sein.

Zudem scheint die Schneeoberfläche eine effektive Quelle für Nitrat und Chlorid zu sein, da gasförmige Spezies, insbesondere HCl und HNO₃, postdepositionalen Verlusten unterliegen und durch Reemissionsprozesse wieder in die Atmosphäre übergehen können [Wagnon *et al.*, 1999]. Desweiteren wird im Schnee deponiertes Nitrat photochemisch zu NO_x (=NO+NO₂) abgebaut [Honrath *et al.*, 1999; Jones *et al.*, 2001; Jones *et al.*, 2000], wobei HNO₃ wiederum die Senke für atmosphärisches NO_x darstellt.

Einen Blick auf die meteorologischen Bedingungen während dieser Zeitspanne erlaubt Abbildung 6-5. Hierbei sind Windgeschwindigkeit (a), Temperatur (c) und Druck (e) für die Neumayer-Station als 3-Stundenmittel und für die Kohnen-Station als 2-Stundenmittel der AWS9 dargestellt. In den Graphen b, d und f finden sich jeweils – in Analogie zur Aerosolbeprobung – die gemittelten Wochendaten der meteorologischen Parameter. Die offenen quadratischen Datenpunkte symbolisieren ebenfalls die Zeitspanne vom 24. bis 31. Januar 2000. Sie blieben nur im Falle der Luftdruckdaten für die lineare Regressionsanalyse unberücksichtigt.

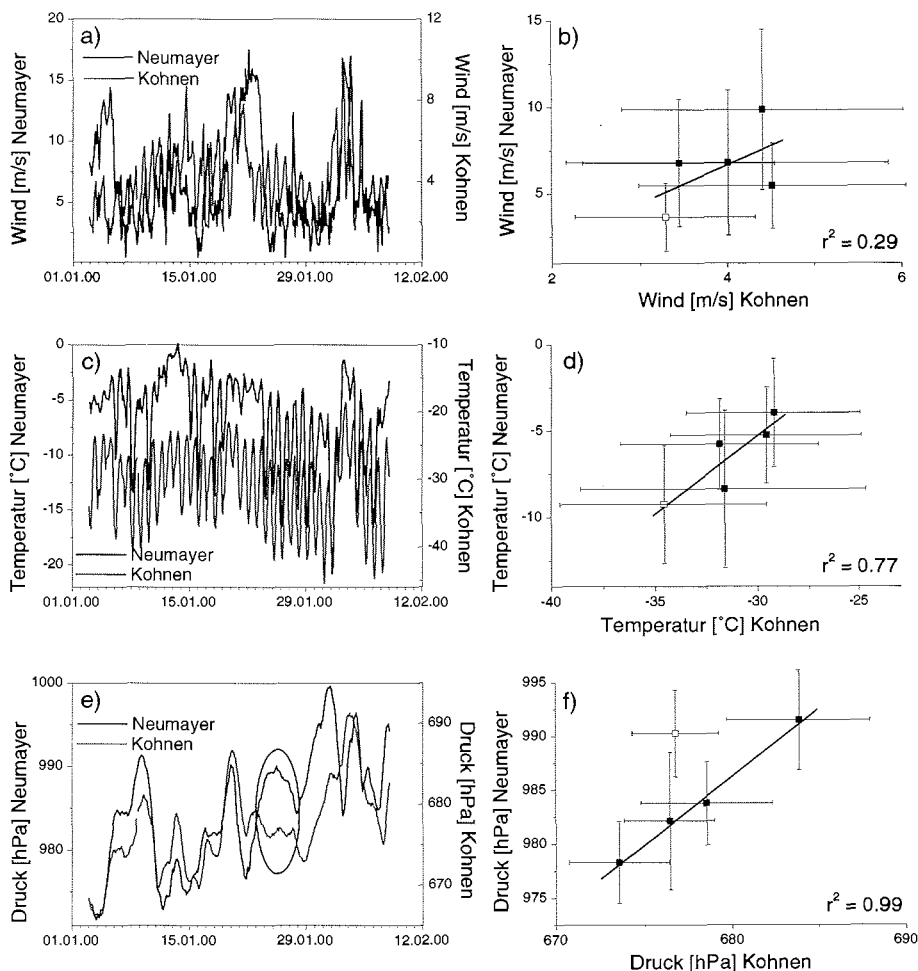


Abbildung 6-5: Windgeschwindigkeit (a), Temperatur (c) und Druck (e) an der Neumayer-Station (3-Stundenmittel) und Kohnen-Station (AWS9 – 2-Stundenmittel) für den Zeitraum vom 3. Januar bis zum 7. Februar 2000 sowie Korrelation der Windgeschwindigkeit (b), der Temperatur (d) und des Drucks (f) der - in Analogie zur Aerosolbeprobung - Wochenmittel. Horizontale und vertikale Fehlerbalken markieren die einfache Standardabweichung der Wochenmittel an der Kohnen- bzw. Neumayer-Station. Die offenen quadratischen Symbole markieren die Zeitspanne vom 24. bis 31. Januar und wurden nur im Falle der Luftdruckdaten nicht bei der linearen Regression berücksichtigt.

Zu erkennen ist eine vergleichbare zeitliche Variation aller meteorologischer Parameter an beiden Standorten im Untersuchungszeitraum. Im Fall der Windgeschwindigkeit und Temperatur erkennt man größtenteils eine überlagerte Tag/Nacht-Variabilität, während Variationen im Luftdruck eher eine Änderung der Großwetterlage widerspiegeln. Allerdings zeigt sich im Signal des Luftdruckes in Abbildung 6-5e im Zeitraum vom 24. bis 31. Januar ein Abweichen von diesem typischen Verhalten. Für diesen Parameter zeigt sich ohne die Berücksichtigung des Wochenmittels vom 24. bis zum 31. Januar (offenes Quadrat, Abbildung 6-5f) eine mit den biogenen Schwefelverbindungen MSA⁺ und nss-Sulfat (siehe Abbildung 6-2) und Natrium (Abbildung 6-3) vergleichbar hohe signifi-

kante Korrelation der Wochenmittel an der Neumayer- und Kohlen-Station. Dies lässt vermuten, dass während dieser Zeitspanne beide Stationen von unterschiedlichen Wetterregimes beeinflusst worden sind und somit die ankommenden Luftmassen Aerosole und Spurenstoffe unterschiedlicher Ursprünge mit sich führen. Dies bestätigt ein Blick auf die Bodenwetterkarte, die in Abbildung 6-6 zu sehen ist. Hierbei handelt es sich um eine 12-Stunden Vorhersage, basierend auf Daten des ECMWF.

Abbildung 6-6 zeigt die Wetterlage am 24. Januar 2000, 0 UTC. Zu erkennen ist hier, dass sich die Neumayer-Station in einem Zwischenhocheinfluss befindet, während die Kohlen-Station durch Randausläufer eines Tiefdruckgebietes oberhalb des Plateaus beeinflusst wird. Diese Wetterlage ist für einige Tage recht konstant und Luftmassen unterschiedlicher Herkunft strömen an die Kohlen- bzw. Neumayer-Station. Veranschaulicht wird das durch die Darstellung der bodennahen 5-Tages-Rückwärtstrajektorien im Zeitraum vom 24. bis zum 31. Januar 2000, (siehe Abbildung 6-7). Hierbei sind die Trajektorien für die einzelnen Tage, jeweils 0 UTC, fortlaufend nummeriert, 1 = 24. Januar 2000 bis 8 = 31. Januar 2000. Aus Gründen der Anschaulichkeit ist auf die Beschriftung der Neumayer-Trajektorien Nr. 5 bis 8 (28.–31. Januar) verzichtet worden. Die Trajektorien an der Neumayer-Station sind Ergebnisse des DWD-Modells, während die Trajektorien der Kohlen-Station mittels des KNMI-Modells berechnet worden sind.

Die Neumayer-Station befindet sich größtenteils im Einflussbereich kontinental abfließender Luftmassen. Diese zeigen eine geringe Aerosolbelastung, wie aus Abbildung 6-2 hervorgeht. Dies trifft mit Ausnahme von Nitrat auf alle hier betrachteten Aerosolkomponenten zu. Nitrat zeigt mit $\sim 77 \text{ ng m}^{-3}$ die höchste Konzentration in dieser Periode an der Neumayer-Station (siehe Abbildung 6-4a). Im Gegensatz dazu haben die Luftpakete, welche die Kohlen-Station während dieser Periode erreichen, ein Ursprungsgebiet, das teilweise in der Zentralantarktis und teilweise im Küstengebiet der Antarktis im Bereich zwischen 90°E und 120°E liegt. Die Aerosolkonzentrationen dieser Luftmassen sowohl der biogenen Schwefelkomponenten als auch von Natrium sind in dieser Periode verglichen mit den Tagen vorher und nachher erhöht. Für Chlorid und auch Nitrat ist kein eindeutiger Trend der luftseitigen Konzentrationen erkennbar.

Außerhalb der eben betrachteten Zeitperiode zeigen die gemittelten Aerosolkonzentrationen der biogenen Schwefelverbindungen und von Natrium als auch die gemittelten Werte des Luftdrucks eine hoch signifikante Korrelation ($r^2 = 0.92\text{-}0.99$). Dies legt die Vermutung nahe, dass während dieser Untersuchungszeiträume beide Standorte über großräumige Wettersysteme gekoppelt sind. Beispielfhaft soll das an dem Untersuchungszeitraum vom 1. bis 7. Februar 2000 veranschaulicht werden. Während dieser Zeit werden die Neumayer- und Kohlen-Station von denselben Tiefausläufern beeinflusst, wie exemplarisch für den 5. Februar 2000, 0 UTC, in der Bodenwetterkarte in Abbildung 6-8 zu sehen ist. Die Trajektorienanalyse dieser Periode ist in Abbildung 6-9 gezeigt. Auch hier wurde aufgrund einer besseren Anschaulichkeit nur die Beschriftung der Neumayer-Trajektorien Nr. 3 und 4 (3. und 4. Februar 2000) vorgenommen. Diese Abbildung zeigt, dass im betrachteten Zeitraum die ankommenden Luftmassen größtenteils gleichen Ursprungs sind bzw. die Trajektorien z.T. gleiche Gebiete abdecken.

Die Untersuchung der räumlichen Variabilität des Aerosols hat gezeigt, dass ein signifikanter Zusammenhang der Aerosolkonzentrationen im Bereich der Küstenregion an der Neumayer-Station und in der zentralen Antarktis in Dronning Maud Land an der Kohlen-Station für die biogenen Schwefelverbindungen MSA⁺ und nss-Sulfat sowie für

Natrium während des Südsommers auftritt.

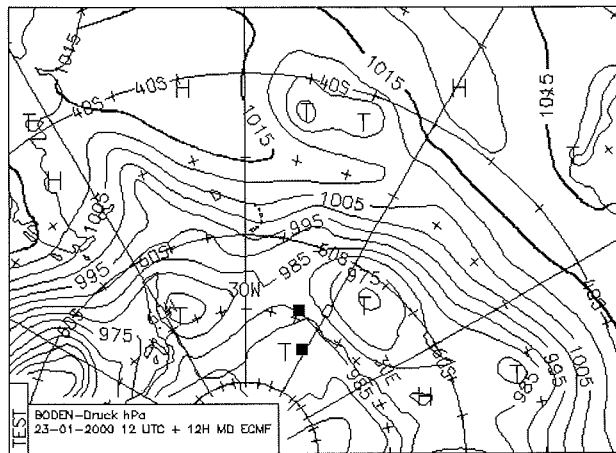


Abbildung 6-6: Bodenwetterkarten (12-Stunden Vorhersage) für den 24. Januar 2000, 0 UTC. Die Positionen der Neumayer- und Kohlen-Station sind mit einem schwarzen Quadrat gekennzeichnet. Die Daten sind erhältlich unter <http://www.ecmwf.int>.

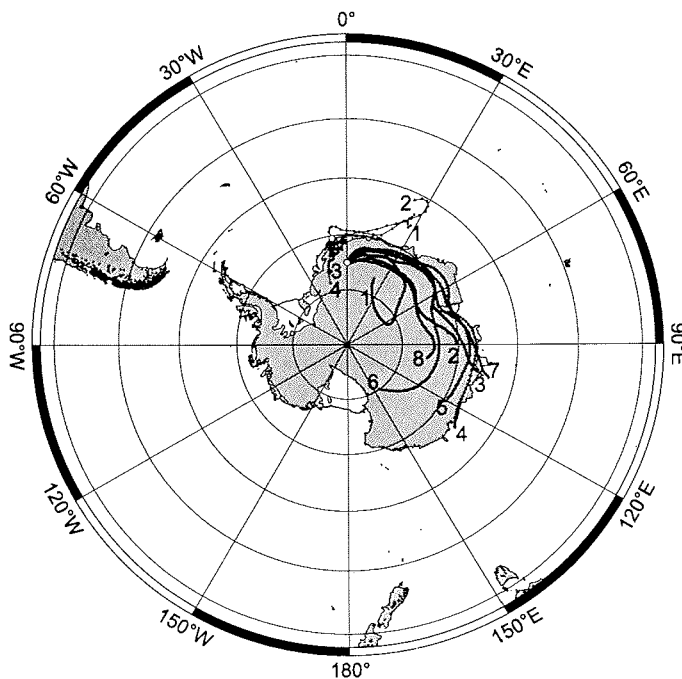


Abbildung 6-7: Bodenmaße 5-Tages-Rückwärtstrajektorien für die Neumayer- und Kohlen-Station für den Zeitraum vom 24. bis zum 31. Januar 2000, jeweils 0 UTC. Die Zahlen markieren das fortlaufende Datum (1 = 24.01.00 bis 8 = 31.01.00). Übersichtshalber sind die Beschriftungen der Neumayer-Trajektorien Nr. 5 bis 8 weggelassen worden.

Abweichungen von diesem Korrelationsmuster zeigen Phasen, in denen beide Standorte von unterschiedlichen Wetterregimes beeinflusst werden und der damit verbundene

Antransport der Luftmassen aus abweichenden Quellregionen stattfindet.

Eine vergleichbare Korrelation der Aerosolkonzentrationen für die im Südsommer der antarktischen Atmosphäre sich nicht konservativ verhaltenen Komponenten Nitrat und Chlorid konnte nicht festgestellt werden.

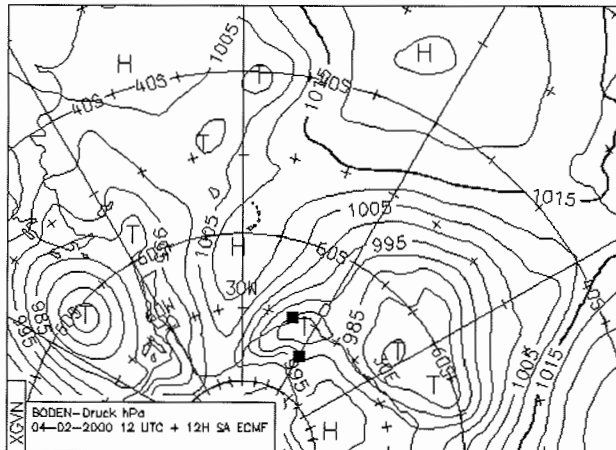


Abbildung 6-8: Bodenwetterkarte (12-Stunden Vorhersage) für den 5. Februar 2000, 0 UTC. Die Positionen der Neumayer- und Kohlen-Station sind mit einem schwarzen Quadrat gekennzeichnet. Die Daten sind erhältlich unter <http://www.ecmwf.int>.

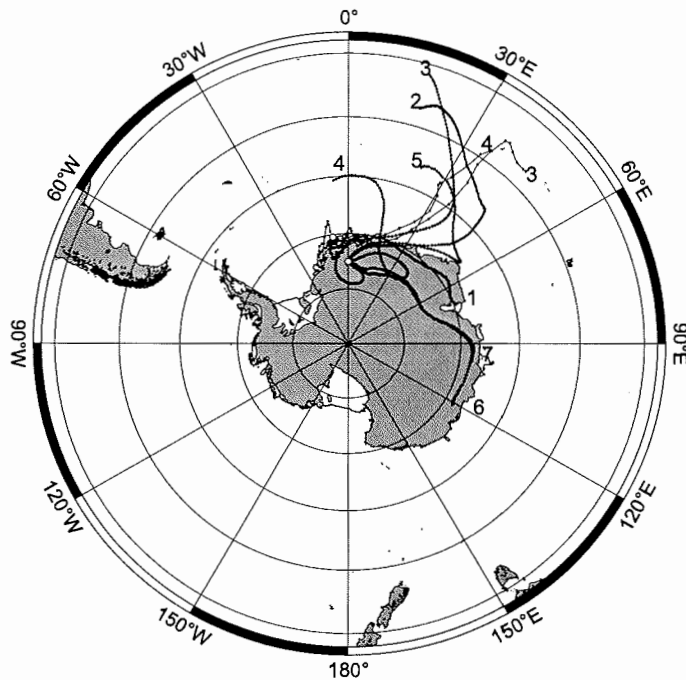


Abbildung 6-9: Bodennahe 5-Tages-Rückwärtstrajektorien für die Neumayer- und Kohlen-Station für den Zeitraum vom 1. bis zum 7. Februar 2000, jeweils 0 UTC. Die Zahlen markieren das fortlaufende Datum (1 = 01.02.00 bis 7 = 07.02.00). Übersichtshalber sind nur die Neumayer-Trajektorien Nr. 3 und 4 beschriftet.

6.3 Biogene Schwefelverbindungen

Die biogenen Schwefelverbindungen Methansulfonat und nss-Sulfat sind die Endprodukte der atmosphärischen DMS-Oxidation (siehe 5.1). Diese Verbindungen sind mit einem mittleren prozentualen Massenanteil von >80% die Hauptkomponenten des Aerosols im Bereich der Kohnen-Station im südhemisphärischen Sommer (siehe Abbildung 6-1). Die Konzentration von nss-Sulfat wurde mit Hilfe des Meerwasser-Verhältnisses von Sulfat zu Natrium nach Gleichung 5-1 mit $k = 0.252$ bestimmt. Aufgrund der geringen Seesalzaerosolkonzentration liegt der Anteil von nss-Sulfat am Gesamtsulfat konstant über 99%.

Folgende Tabelle fasst die Mittelwerte der Konzentrationen von nss-Sulfat und Methansulfonat und des MSA/nss-Sulfat-Verhältnisses für die einzelnen Jahre zusammen, während in Abbildung 6-10 die zeitlichen Konzentrationsverläufe dieser Aerosolkomponenten für die Untersuchungsperioden im Jahr 2000 (a), 2001 (b) und 2002 (c) gezeigt sind.

Tabelle 6-2: Mittelwerte der Aerosolkonzentrationen von nss-Sulfat, Methansulfonat und das MSA/nss-Sulfat-Verhältnis sowie der prozentuale Anteil von nss-Sulfat am Gesamtsulfat in den drei verschiedenen Untersuchungsperioden an der Kohnen-Station.

Aerosolkomponente	Zeitraum		
	6.1. – 6.2. 2000	11.1. – 4.2. 2001	8.1. – 11.2. 2002
nss-SO ₄ ²⁻ [ng m ⁻³]	350.3 ± 97.4	163.0 ± 33.1	318.4 ± 195.9
MSA [ng m ⁻³]	59.0 ± 35.5	19.0 ± 22.7	74.5 ± 79.1
MSA/nss-SO ₄ ²⁻	0.156 ± 0.062	0.103 ± 0.081	0.203 ± 0.08
nss-SO ₄ ²⁻ [%]	99.2 ± 0.4	99.6 ± 0.3	99.5 ± 0.5

Die beobachteten Konzentrationen der biogenen Schwefelverbindungen an der Kohnen-Station zeigen eine hohe interannuale Variabilität. Die mittleren Aerosolkonzentrationen von nss-Sulfat sind zum Teil vergleichbar mit gemessenen Werten an Stationen im antarktischen Küstenbereich. So liegen im Monat Januar die von 1983 bis 1995 gemittelten nss-Sulfatkonzentrationen an der Neumayer-Station bei 379 ± 134 ng m⁻³, an Halley von 1991 bis 1992 bei 89 ± 36 ng m⁻³ und an Dumont d'Urville von 1991 bis 1995 bei 343 ± 39 ng m⁻³ [Minikin et al., 1998] bzw. für den Südsommer 1998/99 bei 291 ± 150 ng m⁻³ [Legrand et al., 2001]. Demgegenüber liegt die für den Südsommer 2001 bestimmte mittlere nss-Sulfatkonzentration jedoch zwischen den während der ISCAT Kampagne im Dezember 1998 am Südpol (212 ng m⁻³ [Arimoto et al., 2001]) und den auf dem antarktischen Plateau (78° S, 139° E) im Südsommer 1990/91 gemessenen Werten (85 ng m⁻³ [de Mora et al., 1997]). Die für Methansulfonat publizierten Daten für die Zentralantarktis sind generell geringer als die an der Kohnen-Station gemessenen Werte. So wurde am Südpol ein mittlerer Wert von 12.0 ng m⁻³ [Arimoto et al., 2001] bzw. auf dem Plateau ein Wert von 13.3 ng m⁻³ [de Mora et al., 1997] gemessen. Die Konzentrationen von Methansulfonat im Küstenbereich an der Neumayer-Station liegen im vergleichbaren Zeitraum bei 154.2 ± 77.3 ng m⁻³, an Halley bei 33.3 ± 20.3 ng m⁻³ und an Dumont d'Urville bei 63.0 ± 19.2 ng m⁻³ [Minikin et al., 1998] bzw. bei 53.0 ± 34.8 ng m⁻³ [Legrand et al., 2001].

Jedoch ist ein Vergleich der Konzentrationen verschiedener Standorte aufgrund der bereits beschriebenen interannualen Variabilität schwierig. *Minikin et al. [1998]* führen diese sowohl auf eine Änderung des Chlorophyll-a-Gehaltes im Südozean und damit der biogenen Produktivität als auch auf lokale Änderungen der Meereisbedeckung zurück.

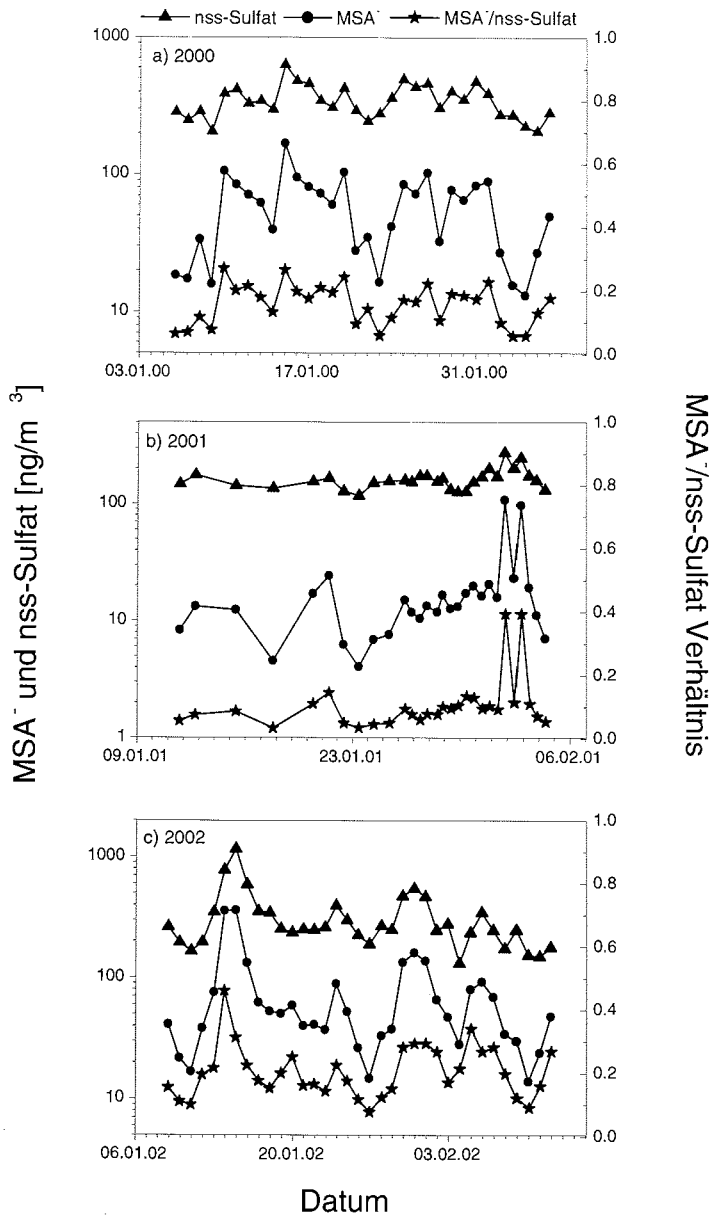


Abbildung 6-10: Zeitliche Konzentrationsverläufe der biogenen Schwefelaerosolkomponenten nss-Sulfat, MSA sowie das MSA/nss-Sulfat-Verhältnis für das Jahr 2000 (a), 2001 (b) und 2002 (c) an der Kohnen-Station.

Ein weiterer oft benutzter Parameter in glazio-chemischen Studien in der Antarktis ist das Massenverhältnis von MSA^- zu nss-Sulfat [de Mora et al., 1997; Legrand et al., 1992]. Neben der saisonalen Variation werden auch hier Variationen mit der Höhe und dem Abstand zur Küste beobachtet. Typischerweise liegen die atmosphärischen MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnisse im Sommer in antarktischen Küstengebieten zwischen 0.2 und 0.4 [Jourdain & Legrand, 2001; Legrand & Pasteur, 1998], während im Inneren der Antarktis Werte <0.2 beobachtet werden [Arimoto et al., 2001; de Mora et al., 1997]. Somit können die Verhältnisse an der Kohnen-Station, die im Mittel zwischen 0.1 und 0.2 liegen (siehe Abbildung 6-10), als typisch für die innere Antarktis angesehen werden. In Eiskernen gemessene MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnisse zeigen ebenso hohe räumliche Variabilitäten, mit Verhältnissen zwischen 0.1 und 1 nahe der Küste oder im Gebiet der antarktischen Halbinsel und Werten typischerweise <0.1 in der zentralen Antarktis [de Mora et al., 1997; Legrand, 1995; Mulvaney et al., 1992].

Zu den Faktoren, welche das MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnis kontrollieren, zählen sowohl die relative Stärke mariner und anderer Schwefel-Quellen als auch der marine Ursprungsort selber. Desweiteren kann dieses Verhältnis während des Transportes in die innere Antarktis aufgrund von Depositions- und Oxidationsprozessen modifiziert werden. Während des Sommers werden hohe Werte des MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnisses in Aerosolproben im küstennahen Gebiet der Antarktis auf DMS-Emissionen südlich von 60°S zurückgeführt [Legrand & Pasteur, 1998]. Demgegenüber wurden die geringeren Werte in der zentralen Antarktis mittels des von Bates et al. [1992a] beobachteten latitudinalen Gradienten dieses Verhältnisses aufgrund der Temperaturabhängigkeit des Verzweungsverhältnisses bei der DMS-Oxidation [Hynes et al., 1986] mit einem Ferntransport aus mittleren Breiten in Zusammenhang gebracht [Legrand, 1995]. Jedoch scheint dieser einfache reaktionskinetische Ansatz limitiert zu sein. So haben beispielsweise Studien an Mawson [Prospero et al., 1991] und Neumayer [Wagenbach, 1996] abrupte Änderungen im MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnis gezeigt, jedoch wurden hierbei keine Änderungen der Temperatur beobachtet.

Dass die beobachteten geringen Verhältnisse in der zentralen Antarktis möglicherweise aufgrund unterschiedlicher Depositionsprozesse von Methansulfonat und nss-Sulfat zustande kommen, unterstützen die Studien von Teinilä et al. [2000]. Hierbei wurden zunehmende Werte des MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnisses mit zunehmender Partikelgröße gefunden. Auch an der Palmer-Station wurde ein signifikant höherer Anteil von Methansulfonat (25%) gegenüber nss-Sulfat (4%) in der Coarse-Mode gefunden [Berresheim et al., 1998]. Die Beobachtung der Verschiebung in der Größenverteilung zwischen MSA^- und nss-Sulfat ist in guter Übereinstimmung mit der Laborstudien, die eine bevorzugte Kondensation von MSA^- an bereits bestehende Partikel gezeigt haben [Hoppel, 1987]. Da jedoch Aerosolpartikel in der Coarse-Mode schneller als Partikel in der Akkumulations-Mode durch Sedimentation aus der Atmosphäre entfernt werden, könnte somit mit zunehmendem Transportweg eine Verringerung des MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnisses bedingt durch die beobachtete Größenfraktionierung und des damit einhergehenden selektiven Verlustes von MSA^- zumindest teilweise erklärt werden.

Als eine weitere Ursache der Variabilität des MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnisses wird ein signifikanter Einfluss nicht biogener nss-Sulfat Quellen betrachtet. Während die Oxidation von DMS für Methansulfonat die einzige Quelle darstellt, kann nss-Sulfat zusätzlich vulkanischen oder auch stratosphärischen Ursprungs sein. Abbildung 6-11 zeigt eine Auftragung der Aerosolkonzentrationen von nss-Sulfat gegen Methansulfonat aller

drei Untersuchungsperioden. Zum einen geht aus dieser Auftragung die sehr hohe Korrelation zwischen diesen beiden Aerosolspezies hervor. Zum anderen ergibt sich aus einem y-Achsenabschnitt größer Null ein maximal möglicher Beitrag an nicht biogenem nss-Sulfat. Im Falle der Untersuchungen an der Kohnen-Station wurde mittels der Regressionsanalyse eine Aerosolkonzentration von $\sim 154 \text{ ng m}^{-3}$ hierfür bestimmt, was einem Anteil von $\sim 55\%$ an der gemittelten nss-Sulfatkonzentration von 280 ng m^{-3} entspricht. Dieser beobachtete prozentuale Anteil am nicht biogenen nss-Sulfat liegt zwischen den an der McMurdo-Station gemessenen 61% [Mazzera et al., 2001] und den an der Südpol-Station bestimmten 35% [Arimoto et al., 2001].

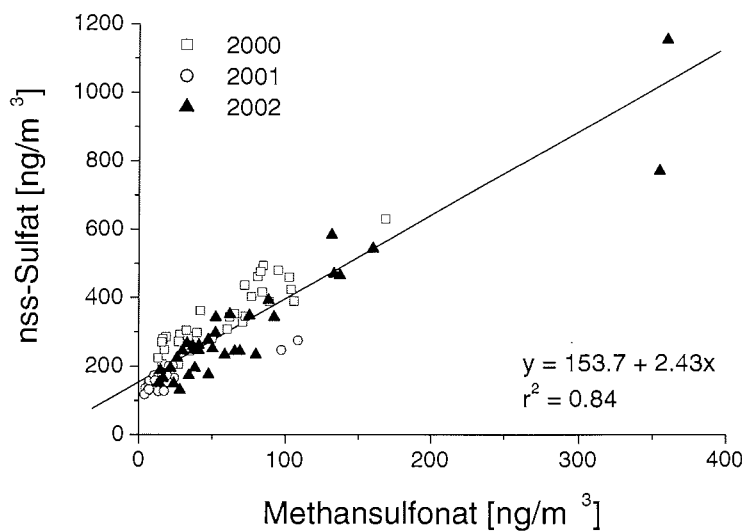


Abbildung 6-11: Auftragung der Aerosolkonzentrationen von nss-Sulfat gegen MSA¹ aller drei Untersuchungsperioden.

Als mögliche Quellen dieses nicht biogenen nss-Sulfats werden vulkanische Emissionen und Eintrag aus der oberen Troposphäre bzw. der Stratosphäre betrachtet. Jedoch konnte während ungestörter atmosphärischer Bedingungen (keinerlei vulkanische Aktivität) der Betrag an nss-Sulfat, welcher nicht biogenen Quellen zugeordnet wird, für die Neumayer-Station zu $20\text{--}25 \text{ ng m}^{-3}$ und damit zu weniger als 10% des gesamten nss-Sulfats im Südsommer bestimmt werden (siehe 5.1) [Minikin et al., 1998]. Auch der Einfluss des Mt. Erebus, des einzig aktiven Vulkans der Antarktis, auf das antarktische Schwefel-Budget wurde als sehr gering bewertet [Polian & Lambert, 1979]. Jedoch können diese nicht biogenen Quellen für atmosphärisches nss-Sulfat den gefundenen Wert von $\sim 154 \text{ ng m}^{-3}$ an der Kohnen-Station nicht ausreichend erklären.

Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung des Achsenabschnitts in der Konzentration von nss-Sulfat bezieht sich auf das Schwefeldioxid (SO_2). SO_2 ist ein atmosphärisches Zwischenprodukt bei der Bildung von Sulfat, nicht aber bei der Bildung von Methansulfonat. Wird eine Luftmasse auf ihrem Transportweg von der marinen Grenzschicht in Richtung innere Antarktis von einer DMS-Zufuhr isoliert, kann es, wie bereits oben beschrieben, zu einem selektiven Verlust von Methansulfonat kommen. Zusätzlich wird jedoch vorhandenes SO_2 weiter zu Sulfat oxidiert. Die Summe beider Prozesse führt

einerseits zu einem im Vergleich zur Quellregion geringeren MSA⁻/nss-Sulfat-Verhältnis, andererseits kann damit auch ein nicht näher bestimmbarer Anteil der nss-Sulfatkonzentration (siehe Abbildung 6-11) erklärt werden.

Die Frage nach der Variabilität des MSA⁻/nss-Sulfat-Verhältnisses wird gegenwärtig in der Literatur kontrovers diskutiert. Auch mit dem hier erhaltenen Datensatz der Kohnen-Station bleibt es schwierig, generell die Variabilität zu erklären. Auffällig ist jedoch die Tatsache, dass das MSA⁻/nss-Sulfat-Verhältnis parallel mit den MSA⁻ und nss-Sulfatkonzentrationen variiert. Bei höheren MSA⁻ und nss-Sulfat Gehalten in der Luft, steigt auch das entsprechende Verhältnis der beiden Komponenten (siehe Abbildung 6-10). Die höchsten während der Untersuchungszeiträume beobachteten Konzentrationen an MSA⁻ und nss-Sulfat lagen zwischen dem 13. und 14. Januar 2002 bei $\sim 360 \text{ ng m}^{-3}$ bzw. bei $\sim 1150 \text{ ng m}^{-3}$. Einhergehend damit stieg das MSA⁻/nss-Sulfat-Verhältnis auf maximal ~ 0.46 (siehe Abbildung 6-10). Damit wurden hier Werte erreicht, die eher für antarktische Küstenstationen während des Südsommers typisch sind. Verbunden damit war eine für die zentrale Antarktis uncharakteristische Wettersituation. Am 10. und 11. Januar beeinflusste ein zyklonisches Wettersystem die Antarktis im Bereich von Dronning Maud Land, dessen Ausläufer bis weit in die innere Antarktis reichten, wie das Satellitenphoto vom 11. Januar in Abbildung 6-12 beweist.

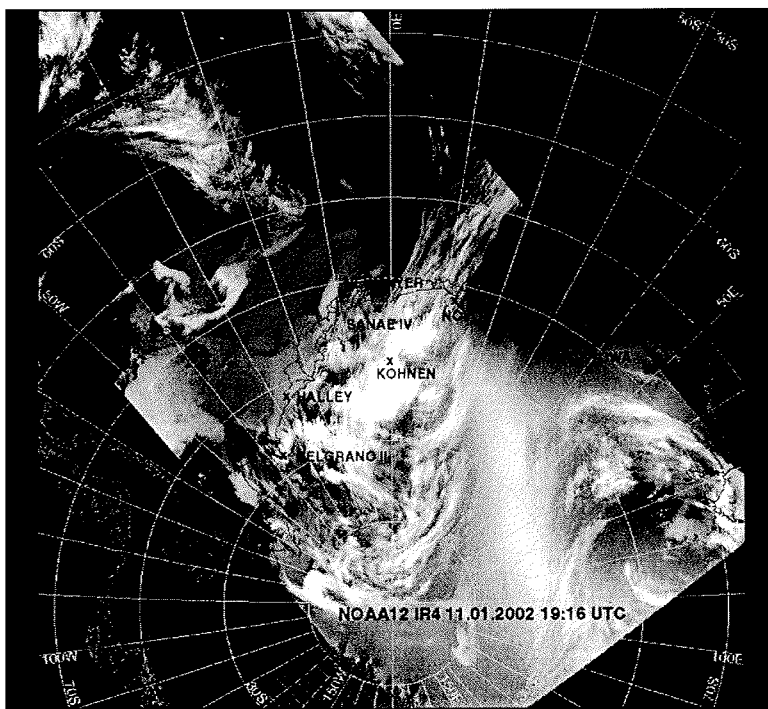


Abbildung 6-12: Satellitenbild vom 11. Januar 2002. Zu erkennen ist hier das Eindringen eines zyklonischen Systems in die innere Antarktis im Bereich der Kohnen-Station in Dronning Maud Land. (NOAA-Satellitenaufnahme, empfangen an der Neumayer-Station)

Mit dem Eindringen dieser Wetterfront in Dronning Maud Land waren heftige Schneefallereignisse verbunden. Generell werden mit der Advektion von Zyklonen ungewöhn-

lich warme und feuchte Luftmassen in die innere Antarktis transportiert [Bromwich, 1988]. So wurden während dieser Zeitspanne mit $\sim 13^{\circ}\text{C}$ (siehe Abbildung 6-13b) die höchste Temperatur seit Bestehen der Datenaufzeichnung (Ende 1997) verbunden mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von $>95\%$ (siehe Abbildung 6-13d) gemessen. Als weiteres charakteristisches Merkmal solcher Zyklone ist deren rasche Auflösung nach beobachteten hohen Niederschlagsereignissen [Noone et al., 1999] meist in Verbindung mit sinkenden Luftdruckwerten [Bromwich, 1988] (siehe Abbildung 6-13c).

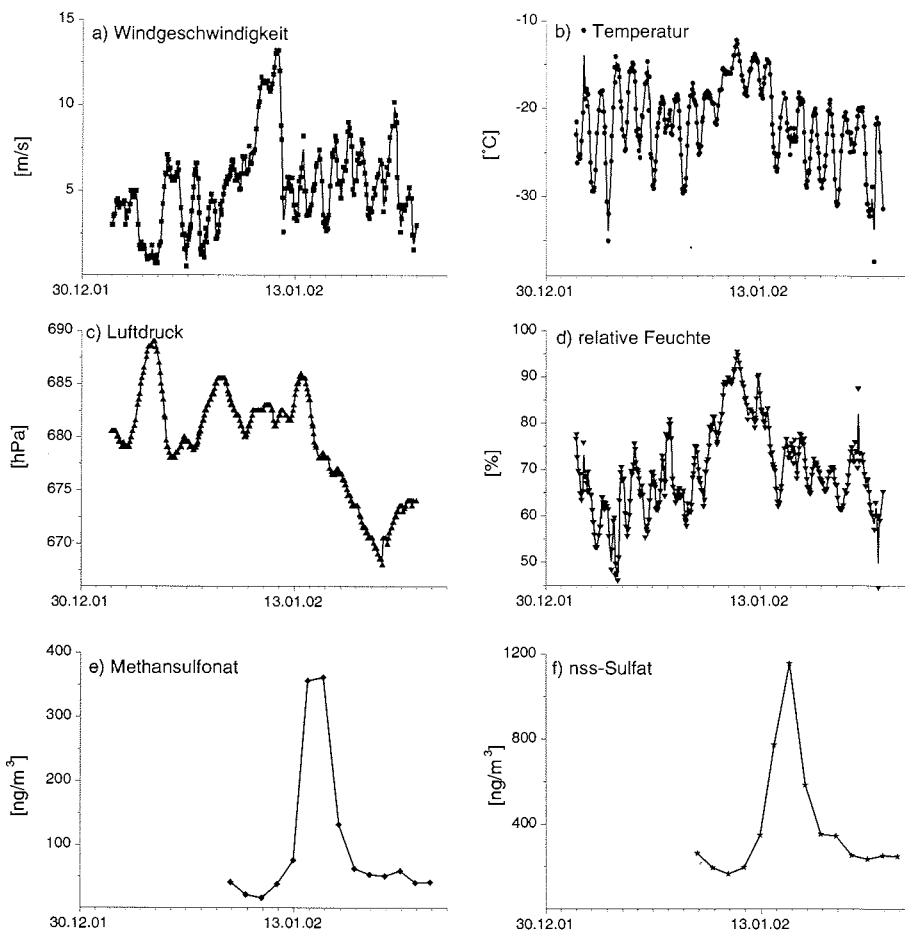


Abbildung 6-13: Meteorologische Parameter Windgeschwindigkeit (a), Temperatur (b), Druck (c) und relative Feuchte (d) im Vergleich zu den zeitlichen Konzentrationsverläufen der biogenen Schwefelaerosolkomponenten MSA (e) und nss-Sulfat (f) für den Zeitraum vom 1.01.02 bis 22.01.02 an der Kohnen-Station.

Generell werden durch zyklonische Advektion marine Luftmassen in die innere Antarktis transportiert. Dies sollte zur Folge haben, dass Aerosolkomponente, deren Quellen in diesen marinen Gebieten zu finden sind, erhöhte Konzentrationen aufweisen. Allerdings wurden hohe biogene Schwefelaerosolkonzentrationen erst 2 bis 3 Tage nach dem Eindringen dieser zyklonischen Luftmassen gemessen (siehe Abbildung 6-13e und f). Die Luftmassen, welche die Kohnen-Station während der starken zyklonischen Aktivi-

tät erreichen, spiegeln deutlich die Advektion mariner Luftmassen wider. Abbildung 6-14a zeigt die an der Kohnen-Station ankommende Trajektorie auf dem 600 hPa-Niveau für den 10. Januar 2002 (12 UTC). Die 5-Tages-Rückwärtstrajektorie ergibt für diesen Fall ein Herkunftsgebiet der Luftmasse, welches bei 13°W und 45°S lokalisiert ist. Konsistent dazu ist auch der Verlauf der Trajektorie innerhalb der marinen Grenzschicht in einem Druckniveau der Trajektorie zwischen 1000 und 900 hPa. Einen Tag vor Erreichen der Kohnen-Station (jeder Datenpunkt markiert einen Zeitintervall von 6 Stunden) steigt die Luftmasse aufgrund der Bodentopographie in Richtung Kohnen-Station auf. Mit diesen Luftmassen werden biogenen Schwefelaerosole zur Kohnen-Station geliefert, deren Konzentration als moderat zu bezeichnen ist. So liegt am 10. Januar die MSA^- -Konzentration bei 16.7 ng m^{-3} und die nss-Sulfatkonzentration beträgt 165.2 ng m^{-3} . Im Gegensatz dazu liefert die Trajektorienanalyse für den 14. Januar 2002 (0 UTC) (siehe Abbildung 6-14b) einen Luftmassenursprung oberhalb des antarktischen Plateau bei 17°E und 79°S. Ungefähr 48 Stunden vor der Ankunft an der Kohnen-Station hat die sich entlang dieser Trajektorie bewegende Luftmasse einen kurzzeitigen Kontakt mit der marinen Grenzschicht. Jedoch liegt das Druckniveau dieser Trajektorie stets unterhalb von 850 hPa. Die Aerosolkonzentrationen im Falle von MSA^- steigen um einen Faktor von ~ 20 auf 362.8 ng m^{-3} , im Falle von nss-Sulfat um einen Faktor von ~ 7 auf 1155.1 ng m^{-3} im Vergleich zu der vorher beschriebenen Situation. Das $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis steigt innerhalb dieser Zeit um den Faktor ~ 4.5 von 0.10 auf 0.46.

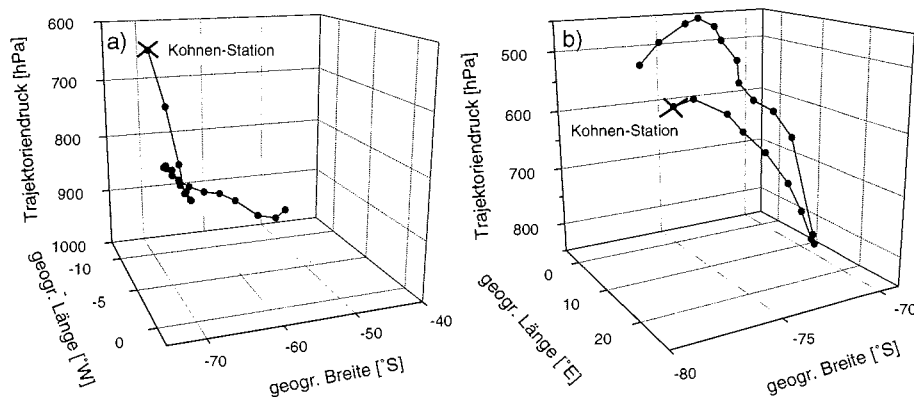


Abbildung 6-14: 5-Tages-Rückwärtstrajektorie auf dem 600 hPa-Niveau, welche die Kohnen-Station am 10. Januar 12 UTC (a) und am 14. Januar 0 UTC (b) erreicht. Der Startpunkt der Rückwärtstrajektorie an der Kohnen-Station ist jeweils durch ein Kreuz markiert.

Auch eine über den gesamten Besagungszeitraum im Jahr 2002 durchgeführte Trajektorienanalyse scheint diesen Trend zu bestätigen. Zu diesem Zweck wurden die Trajektorien in zwei Kategorien unterteilt. Als Entscheidungskriterium wurde der Mittelwert der MSA^- -Konzentration von 74.5 ng m^{-3} gewählt. Es wurden die Trajektorien zusammengefasst, welche mit Luftmassen höherer bzw. geringerer MSA^- Gehalte im Aerosol korrespondieren. Der erste Fall ergab somit eine Anzahl von 20 Trajektorien, im zweiten Fall wurden 50 Trajektorien zusammengefasst. Abbildung 6-15 zeigt die mittlere vertikale Druckänderung der an der Kohnen-Station auf dem 600 hPa-Level ankommenden Trajektorien für den Fall höher konzentrierter (a) und geringer konzentrierter (b) biogener Schwefelaerosole und der dazugehörigen Bodendrucke als Funktion der Zeit (Tage vor der Ankunft) für den Untersuchungszeitraum des Jahres 2002. Für den

Fall a (MSA^- -Konzentration $>74.5 \text{ ng m}^{-3}$ - Abbildung 6-15a) zeigt sich, dass die Luftpakete länger über dem Kontinent verbleiben, was sowohl aus den niedrigeren Trajektoriendrücken als auch aus den niedrigeren Bodendrücken an der Oberfläche hervorgeht. Abbildung 6-16 zeigt, dass 5 Tage vor Erreichen der Kohnen-Station die meisten Luftpakete in einem Gebiet zwischen 0°E und 30°E sowie 70°S und 80°S lokalisiert sind. Somit steht der Eintrag hoher Gehalte an biogenen Schwefel aerosolen in krassem Gegensatz zum Eintrag von Schneefall in Dronning Maud Land (siehe 3.2.3), zumindest was die Analysen für das Jahr 2002 betrifft.

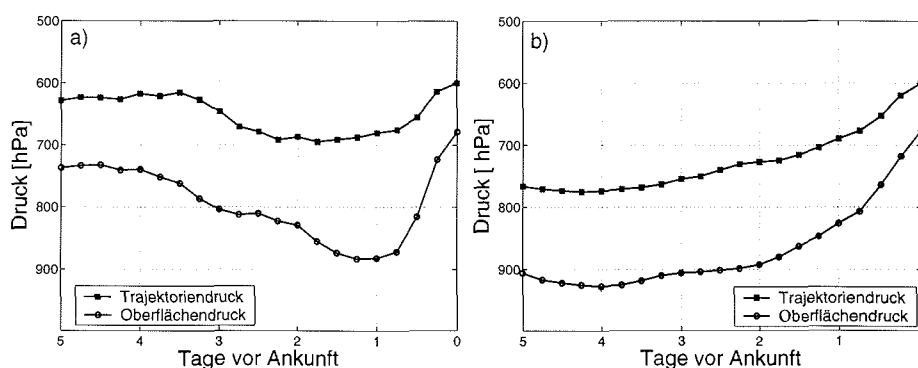


Abbildung 6-15: Mittlere vertikale Druckänderung der an der Kohnen-Station bei 600 hPa ankommenden Trajektorien als Funktion der Zeit (Tage vor der Ankunft) im Zeitraum vom 8. Januar bis zum 11. Februar 2002, a) Trajektorien höherer Aerosolkonzentrationen biogener Schwefelverbindungen ($n=20$) und b) Trajektorien niedrigerer Aerosolkonzentrationen biogener Schwefelverbindungen ($n=50$). Oberflächendruck = mittlerer Druck an der Oberfläche, Trajektoriendruck = mittlerer Druck der Trajektorie.

Für den Fall b (MSA^- -Konzentration $<74.5 \text{ ng m}^{-3}$ - Abbildung 6-15b) ergibt sich im Untersuchungszeitraum ein völlig anderes Bild. Es zeigt sich, dass sich im Durchschnitt diese Trajektorien auf einem höheren Druckniveau befinden und einen höheren Bodendruck entlang der Oberfläche ihres Weges aufweisen, was auf eine Herkunft dieser Luftmassen aus der marinen Grenzschicht schließen lässt. Dies bestätigt ein Blick auf die Positionen der Luftpakete 5 Tage bevor sie die Kohnen-Station erreichen, wie in Abbildung 6-17 gezeigt ist. Ein Großteil der Luftpakete ist demzufolge in einem Sektor zwischen 30°W und 30°E und zwischen 50°S bis 70°S lokalisiert. Eine analoge Trajektorienanalyse für das Jahr 2000 ergab dagegen keinen signifikanten Unterschied bezüglich Quellgebiet und Verlauf der Luftpakete unterschiedlich hoher Aerosolgehalte biogener Schwefelverbindungen. Für das Jahr 2001 wurde gänzlich auf eine solche Analyse verzichtet, da die Aerosolkonzentration in diesem Jahr zu wenig variabel war und nur ein deutliches Ereignis hoher Konzentration gegeben war (siehe Abbildung 6-10).

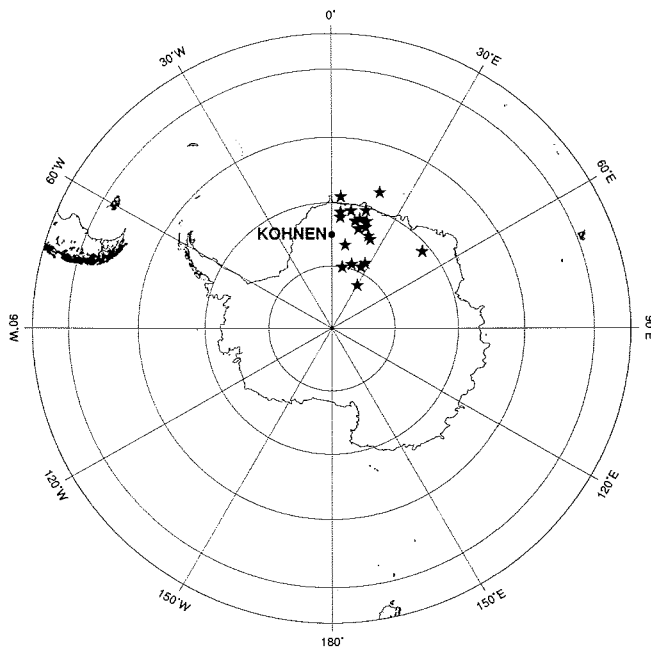


Abbildung 6-16: Positionen der Trajektorien auf dem 600 hPa-Niveau 5 Tage vor Ankunft an der Kohlen-Station für hohe Konzentrationen an biogenen Schwefelaerosolen ($[MSA] > 74.5 \text{ ng m}^{-3}$) im Zeitraum vom 8. Januar bis zum 11. Februar 2002.

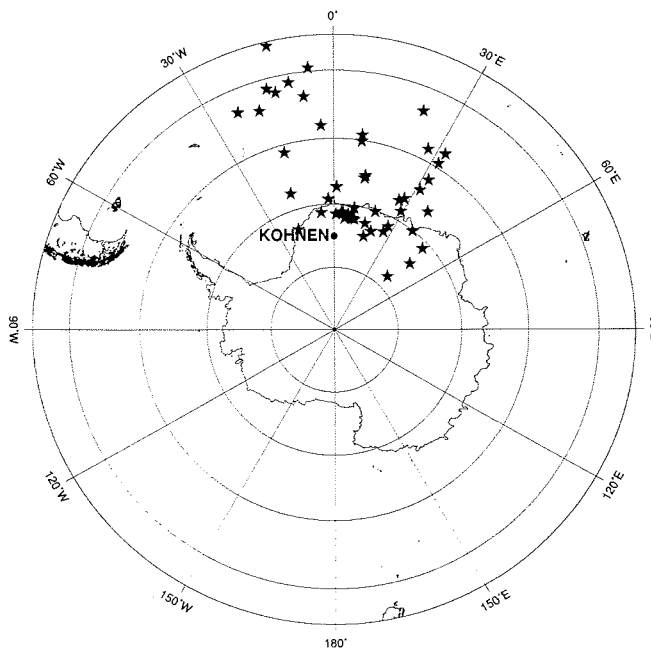


Abbildung 6-17: Positionen der Trajektorien auf dem 600 hPa-Niveau 5 Tage vor Ankunft an der Kohlen-Station für niedrige Konzentrationen an biogenen Schwefelaerosolen ($[MSA] < 74.5 \text{ ng m}^{-3}$) im Zeitraum vom 8. Januar bis zum 11. Februar 2002.

Die Beobachtung, dass im Untersuchungszeitraum 2002 der Eintrag erhöhter Aerosolkonzentrationen an biogenen Schwefelverbindungen durch ein Absinken kontinentaler Luftmassen aus der freien Troposphäre stattfand, scheint allerdings nur auf den ersten Blick überraschend zu sein. Untersuchungen von *Davis et al.* [1998] zum atmosphärischen Schwefelkreislauf in der Antarktis haben neue Einblicke in die dynamischen und chemischen Prozesse gebracht, welche mit den im Rahmen dieser Arbeit gemachten Beobachtungen gut übereinstimmen. Die Untersuchungen dieser Autoren haben ergeben, dass sich in der über der marinen Grenzschicht sogenannten Pufferschicht DMS und dessen Oxidationsprodukte akkumulieren können. Durch sporadischen vertikalen Austausch werden große Mengen an Schwefelverbindungen von der einen in die andere Schicht transportiert. Jedoch unterscheiden sich beide Schichten hinsichtlich ihrer oxidativen Kapazität und ihrem Reservoirverhalten gegenüber biogener Schwefelverbindungen deutlich voneinander. Die Grenzschicht ist durch reduzierte Werte der UV-Strahlung und damit auch der OH-Radikalkonzentration charakterisiert. Dadurch steigt die atmosphärische Aufenthaltsdauer von biogen gebildetem DMS auf 7 bis 9 Tage. Die der atmosphärischen Oxidationsprodukte demgegenüber sind in Bereichen von Stunden zu finden, da ein erhöhter Aerosolgehalt in dieser Schicht zu einem rapiden Verlust an diesen oxidierten Spezies führt. Werden jetzt Luftmassen aus der Grenzschicht in die überliegende Pufferschicht transportiert, kann sich hier ein temporäres Reservoir für DMS ausbilden. Erhöhte OH-Radikalkonzentrationen und eine geringe Aerosolbelastung in dieser Pufferschicht erlauben eine Akkumulation oxidierteter Schwefelspezies, wie beispielsweise MSA^- und Sulfat. Die Autoren vermuten, dass ein Absinken solcher Luftmassen zurück in die Grenzschicht mit einem erhöhten Eintrag oxidierteter Schwefelverbindungen gekoppelt ist. Dies wurde auch an der Kohnen-Station im Südsommer 2002 beobachtet.

Untersuchungen an Dumont d'Urville haben desweiteren gezeigt, dass auftretende katabatische Winde kontinentale Luftmassen mit erhöhten Konzentrationen von Dimethylsulfoxid (DMSO), einem wichtigen Zwischenprodukt bei der atmosphärischen MSA^- Bildung, und MSA^- nicht aber von DMS und Sulfat an den Untersuchungsstandort bringen [*Legrand et al.*, 2001]. Die Autoren vermuten, dass diese Beobachtung auf unterschiedliche chemische Bedingungen in der freien Troposphäre über dem antarktischen Kontinent verglichen mit der Situation in der marinen Grenzschicht zurückzuführen ist. Aufgrund der geringen Partikelgehalte in der freien Troposphäre kommt es hier zu einer Akkumulation von DMSO. In der marinen Grenzschicht ist die heterogene Reaktion an Partikeln von DMSO zu MSA^- gegenüber der Gasphasenreaktion bevorzugt, wobei eine atmosphärische Lebensdauer von DMSO hier im Bereich von Minuten bis zu einer Stunde postuliert wird [*Bardouki et al.*, 2002]. In der freien Troposphäre gewinnt diese Gasphasenreaktion jedoch an Bedeutung, da der heterogene Verlust von DMSO an Aerosolpartikeln abgeschwächt ist [*Legrand et al.*, 2001]. Somit kommt es zu einer subsequent höheren Produktion von gasförmigem Methansulfonat, welches im Laufe des Transportes in partikuläres Methansulfonat umgewandelt wird.

Konsistent dazu ist auch die Beobachtung an der Kohnen-Station, dass beim Eintrag höherer Aerosolgehalte biogener Schwefelverbindungen der Anstieg in der MSA^- Konzentration relativ höher ist als der Anstieg in der nss-Sulfatkonzentration und dementsprechend auch das MSA^- /nss-Sulfat-Verhältnis steigt. Aufgrund der Trajektorien-Analysen kann nun auch erstmals für die zentrale Antarktis der Einfluss unterschiedlicher chemischer Bedingungen in der marinen Grenzschicht und der darüberliegenden freien Troposphäre auf den Schwefelkreislauf des antarktischen Aerosols vermutet

werden. Bislang war dies nur auf Bereiche im Küstengebiet der Antarktis limitiert [Davis et al., 1998; Legrand et al., 2001].

Untersuchungen zum gasförmigen Anteil biogener Schwefelverbindungen mittels der Denudermesstechnik (siehe 4.2.1) haben desweiteren Hinweise darauf ergeben, dass atmosphärisches Methansulfonat als freie Säure vorliegen kann. Im Gegensatz dazu lieferten die Untersuchungen für Sulfat keine Hinweise auf ein Vorliegen als flüchtige Säure. Aus insgesamt 13 Denuderbeprobungen (zwei während der Kampagne 2001 und elf während der Kampagne 2002) ließ sich im Mittel ein Anteil von ~21% Methansulfonsäure am Gesamt-MSA-Gehalt ($= \Sigma \text{MSA}_{(\text{part.})} + \text{MSA}_{(\text{gasf.})}$) feststellen (siehe Tabelle 6-3).

Tabelle 6-3: Ergebnisse zur Bestimmung von Methansulfonsäure im antarktischen Aerosol.

Zeitraum	Anzahl der Messungen	Beschichtung	Gesamt-MSA [ng/m ³]	MSA _(gasf.) [ng/m ³]	Anteil [%] MSA _(gasf.)
12.1.01. - 20.1.01	2	NaCl	5.6 ± 3.1	1.3 ± 0.7	44.4 ± 37.7
08.1.02. - 09.2.02	11	Na ₂ CO ₃	62.7 ± 50.7	6.3 ± 2.5	17.4 ± 14.3
Mittelwert			53.9 ± 51.0	5.5 ± 2.9	21.5 ± 22.1

Dabei zeigte sich, dass der Anteil an freier Säure steigt, wenn die Gesamtkonzentration an partikelgebundenem Methansulfonat und Methansulfonsäure abnimmt, wie in Abbildung 6-18 zu erkennen ist. Obwohl der prozentuale Anteil an Methansulfonsäure sehr variabel ist (im Bereich von 4-82%), deutet die mittlere Konzentration von $5.5 \pm 2.9 \text{ ng m}^{-3}$ bzw. $1.3 \pm 0.7 \text{ pptv}$ auf ein relativ gleichförmiges Vorhandensein gasförmiger Methansulfonsäure im antarktischen Aerosol hin.

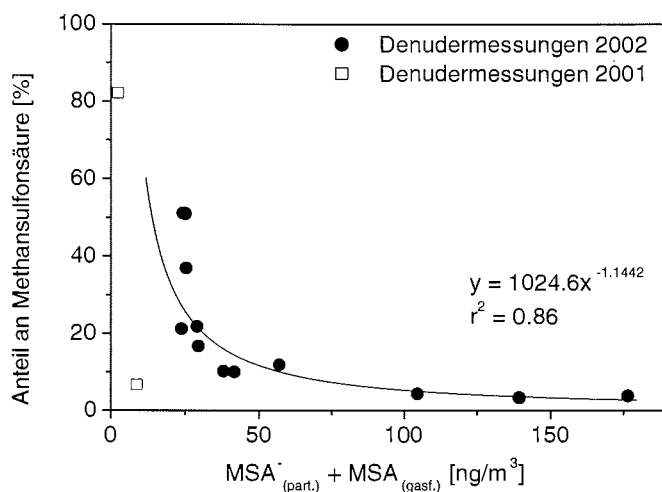


Abbildung 6-18: Anteil an Methansulfonsäure am Gesamtmethansulfonat ($\text{MSA}_{(\text{part.})} + \text{MSA}_{(\text{gasf.})}$) im Aerosol an der Kohnen-Station.

Die bislang einzigen Methansulfonsäuremessungen in der Antarktis fanden am Südpol im Rahmen der ISCAT-Kampagne (*Investigation of Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere*) und im Bereich der antarktischen Halbinsel an der Palmer-Station im

Rahmen des SCATE-Projektes (*Sulfur Chemistry in the Antarctic Troposphere Experiment*) statt. Jedoch wurden hier mit $\sim 5 \times 10^{-3}$ pptv [Mauldin III et al., 2001] bzw. mit $\sim 4 \times 10^{-2}$ pptv [Jefferson et al., 1998] eine um drei bzw. zwei Größenordnungen geringere Konzentration an Methansulfonsäure im Vergleich zu den hier vorgestellten Ergebnissen gemessen.

Untersuchungen zum postdepositionalen Verlust von MSA^- in Eiskernen und Schneeschächten in DML haben ergeben, dass $\sim 57\%$ des deponierten Methansulfonats nach der Deposition verloren geht [Weller et al., 2003]. Die Autoren vermuten, dass dieser Verlust auf Reemissionsprozesse zurückgehen kann. Als Konsequenz der von Mauldin III et al. [2001] gemessenen niedrigen atmosphärischen Konzentrationen von Methansulfonsäure in der Antarktis sollte der postdepositionale Verlust von MSA^- sehr langsam sein, was jedoch im Gegensatz zu den Ergebnissen von Weller et al. [2003] steht. Demzufolge wäre bei der Annahme, dass MSA^- durch Reemissionsprozesse aus dem Schnee verloren geht, eine höhere atmosphärische Konzentration von Methansulfonsäure durchaus realistisch. Abschätzungen, ob die hier mittels der Denudermessung bestimmten MSA^- -Konzentrationen in diesem Bereich liegen können, bleiben jedoch schwierig, da zum einen bisher keine temperaturabhängigen Messungen der Henri-Konstante und des Aktivitätskoeffizienten vorliegen. Zum anderen kann davon ausgegangen werden, dass aus dem Schnee freigesetztes MSA^- zum Teil innerhalb der Firnluft verbleibt [Delmas et al., 2003] und somit sich atmosphärischen Messungen entzieht. Alternativ könnte ein photochemisch induzierter MSA^- Zerfall basierend auf einer hohen Reaktionsrate von MSA^- mit OH-Radikalen in wässrigen Lösungen [Milne et al., 1989] zu Verlustprozessen aus dem Schnee beitragen.

6.4 Chlorid und Natrium

Chlorid und Natrium sind beides Komponenten des Seesalzes und werden durch *Seaspray* (siehe Kapitel 5.4) in die antarktische Troposphäre eingetragen. Aufgrund der Distanz zur marinen Quelle (Entfernung zur Küste ~ 550 km) ist der Gehalt an beiden Komponenten im Vergleich zur Neumayer-Station sehr gering. Tabelle 6-4 zeigt eine Zusammenfassung der Aerosolkonzentrationen von Natrium, Chlorid, dem Cl^-/Na^+ -Verhältnis im Aerosol sowie den Anteil an gasförmiger HCl am Gesamtchlorid während der drei Untersuchungsperioden an der Kohnen-Station, während in Abbildung 6-19 die zeitlichen Konzentrationsverläufe gezeigt sind. Aerosolbeprobungen mittels einer Teflon/Nylon Filterkombination erlauben zwischen der partikelgebundenen und, im Falle von aziden Verbindungen, der gasförmigen Fraktion zu unterscheiden. Während sich die partikelgebundene Fraktion auf dem Teflonfilter abscheidet, werden azide Gase mittels des Nylonfilters gesammelt.

Tabelle 6-4: Mittelwerte der Aerosolkonzentrationen von Chlorid, Natrium, das Cl⁻/Na⁺-Verhältnis sowie der Anteil gasförmiger HCl am Gesamtchlorid an der Kohnen-Station.

Aerosolkomponente	Zeitraum		
	6.1. – 6.2. 2000	11.1. – 4.2. 2001	8.1. – 11.2. 2002
Natrium [ng m ⁻³]	12.0 ± 6.7	2.4 ± 2.2	5.9 ± 5.3
Chlorid [ng m ⁻³]	28.3 ± 17.4	4.3 ± 2.0	9.7 ± 7.4 ^a
Cl ⁻ /Na ⁺ <i>gesamt</i>	2.6 ± 1.5	2.6 ± 1.9	1.6 ± 0.9 ^a
Cl ⁻ /Na ⁺ <i>partikelgebunden</i>	0.49 ± 0.32	0.41 ± 0.35	0.29 ± 0.38
HCl [%]	82.3 ± 19.7	88.4 ± 17.2	70.3 ± 19.7 ^a

^a vom 31.1. bis zum 11.2. 2002

Die Ergebnisse zeigen, dass die gemessenen Konzentrationen an Chlorid und Natrium an der Kohnen-Station während des Südsommers typischerweise um ca. eine Größenordnung tiefer liegen als an der Neumayer-Station, wenn man hierfür als Vergleich das langjährige Mittel von 1984 bis 2000 für den Monat Januar der Cl⁻-Konzentration von 139.5 ng m⁻³ und der Na⁺-Konzentration von 163.8 ng m⁻³ heranzieht.

Eines der charakteristischsten Eigenschaften atmosphärischer Aerosole in der Antarktis während des Sommers ist die Verdrängung des Chlorids durch azide Verbindungen, wie Sulfat oder Nitrat, aus der partikelgebundenen Fraktion [Kerminen *et al.*, 2000; Teinilä *et al.*, 2000; Wagenbach *et al.*, 1998a] (siehe Kapitel 5.4). Der Mechanismus dieser Verdrängung ist in Gleichung 6-1 gezeigt. Das mittlere Cl⁻/Na⁺-Verhältnis in der partikelgebundenen Fraktion des Aerosols (Teflonfilter) liegt zwischen ~0.3 und ~0.5 (siehe Tabelle 6-4). Somit sind ca. 70-85% des partikelgebundenen Chlorids verdrängt worden, wenn man von dem Chlorid zu Natrium Referenz-Verhältnis von 1.8 im Meerwasser ausgeht. Diese Befunde sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kerminen *et al.* [2000] und Arimoto *et al.* [2001], die einen Verlust von Chlorid im Mittel von 71% an der finnischen Station Aboa bzw. von ~65% am Südpol im Sommer messen konnten. Die Untersuchungen der Nylonfilter ergeben, dass ein Großteil des Chlorids als gasförmige HCl vorliegt. Während der drei Untersuchungsperioden an der Kohnen-Station variiert dessen mittlerer Anteil von ca. 70-88% (siehe Tabelle 6-4). HCl kann zum einen durch die bereits beschriebene Verdrängung aus dem Seesalzaerosol, zum anderen auch durch Reemission aus dem Schnee [Wagnon *et al.*, 1999] in die Atmosphäre gelangen. Untersuchungen von Eis- und Firnkernen im Gebiet von DML haben gezeigt, dass für HCl keine postdepositionalen Verluste auftreten, wenn Firnschichten älter als ~1 Jahr berücksichtigt werden [Weller *et al.*, 2003]. Jedoch zeigen die Befunde zum frisch gefallenen und deponierten Schnee (siehe Kapitel 6.6.1) im Vergleich zum Meerwasser-Referenzwert von 1.8 erhöhte Cl⁻/Na⁺-Verhältnisse (um den Faktor 2-7, siehe Tabelle 6-6). Vergleicht man die im Sommer beobachteten Cl⁻/Na⁺-Verhältnisse mit dem langjährigen Mittel (1950-1850) des Eiskerns B32 an DML05 von 2.1 [Göktas *et al.*, 2002] zeigt sich, dass das im Sommer deponierte Chlorid im Eiskern nicht konserviert wird und somit in dieser Zeit die Schneeoberfläche als Quelle für atmosphärisches HCl anzusehen ist. In zwei von drei Untersuchungsperioden liegt auch das atmosphärische Cl⁻/Na⁺-Gesamtverhältnis oberhalb des Referenzwertes von 1.8 (siehe Tabelle 6-4). Dies scheint darauf hinzudeuten, dass auf dem Transportweg zur Kohnen-Station eine Freisetzung von HCl aus dem Seesalzaerosol stattfindet, in Verbindung mit einem bevorzugten Depositionsverlust von partikelgebundenem Seesalzaerosol.

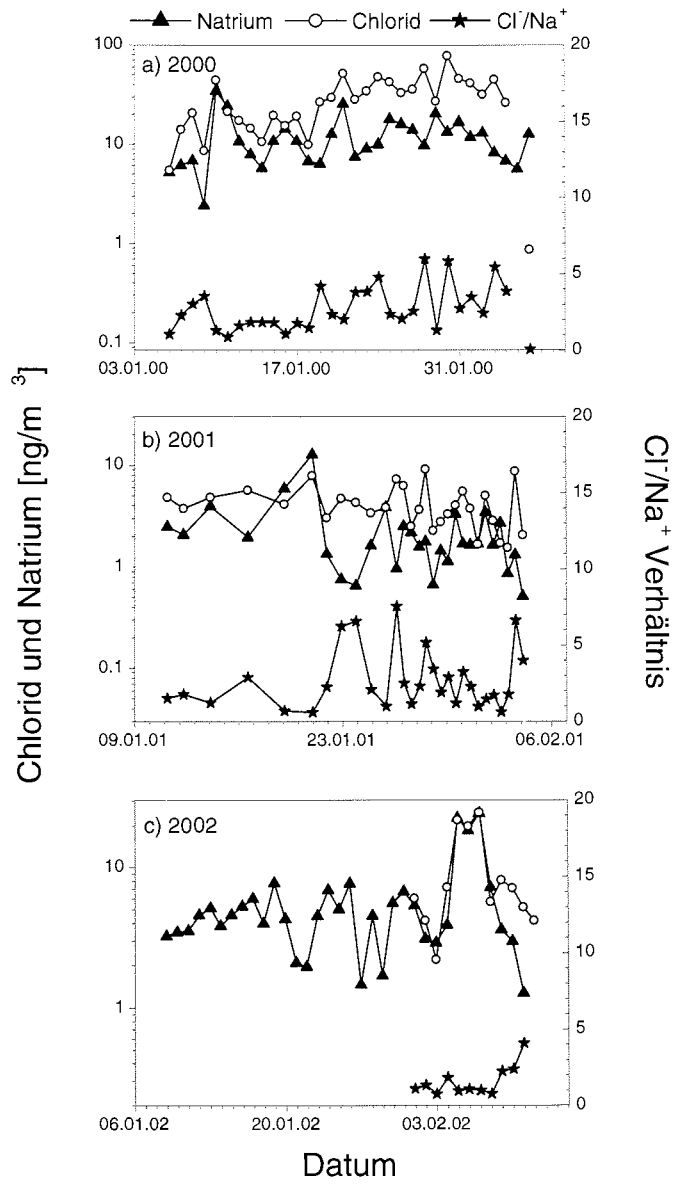


Abbildung 6-19: Zeitliche Konzentrationsverläufe der Aerosolkomponenten Natrium, Chlorid sowie das Cl⁻/Na⁺ Gesamtverhältnis im Aerosol für das Jahr 2000 (a), 2001 (b) und 2002 (c) an der Kohnen-Station.

6.5 Nitrat

Blitzaktivitäten in den tropischen und subtropischen Breiten und Eintrag aus der Stratosphäre sind hauptsächlich die Quellen für Nitrat in der antarktischen Troposphäre [Weller *et al.*, 2002; Wolff, 1995]. Nitrat ist das atmosphärische Endprodukt der NO_x Oxidation und kann partikelgebunden (p-NO_3^-) bzw. gasförmig als HNO_3 vorliegen (siehe Absatz 5.3). Der prozentuale Massenanteil am Gesamtaerosol beträgt an der Kohnen-Station während des Südsommers im Mittel 7.4% (siehe Abbildung 6-1) und ist somit die dritthäufigste Komponente des Aerosols in der kontinentalen Antarktis. Tabelle 6-5 gibt einen Überblick über das Vorliegen von atmosphärischem Nitrat an der Kohnen-Station. Aufgelistet findet man die Konzentrationen von Gesamtnitrat ($\text{p-NO}_3^- + \text{HNO}_3$), von partikelgebundenem Nitrat (p-NO_3^-) sowie dem Anteil von gasförmig vorliegender HNO_3 am Gesamtnitrat und Abbildung 6-20 zeigt die zeitlichen Konzentrationsverläufe vom Gesamtnitrat, partikelgebundenem Nitrat und von HNO_3 für die untersuchten Zeiträume.

Tabelle 6-5: Überblick über das Vorliegen von atmosphärischem Nitrat an der Kohnen-Station während der Südsommer 2000, 2001 und 2002.

Aerosolkomponente	Zeitraum		
	6.1. – 6.2. 2000	11.1. – 4.2. 2001	8.1. – 11.2. 2002
Gesamtnitrat [ng m^{-3}]	29.3 ± 19.8	52.7 ± 45.3	20.3 ± 10.4^a
p-NO_3^- [ng m^{-3}]	8.5 ± 5.3	35.1 ± 43.7	6.3 ± 5.1
HNO_3 [%] <i>Nylon</i>	67.4 ± 19.0	54.0 ± 37.3	53.5 ± 26.1^a
HNO_3 [%] <i>Denuder</i>	-	67.8 ± 19.2^b	69.5 ± 12.5

^a vom 31.1.02 bis zum 11.2.02

^b vom 12.1.01 bis zum 20.1.01

Ein Vergleich mit dem langjährigen Mittel der Gesamtnitratkonzentration von 1984-2000 für den Monat Januar an der Neumayer-Station von 37.0 ng m^{-3} zeigt, dass die an der Kohnen-Station gemessenen Nitratkonzentrationen, welche im Mittel zwischen ~ 20 - 53 ng m^{-3} liegen, vergleichbar sind. Die mittlere Konzentration von partikelgebundenem Nitrat liegt während der drei Untersuchungsperioden im Bereich von 6.3 - 35.1 ng m^{-3} . Untersuchungen an der finnischen Station Aboa für den Südsommer 1998 ergaben mittlere Konzentrationen von partikelgebundenem Nitrat von $10.5 \pm 5.5 \text{ ng m}^{-3}$ [Kerminen *et al.*, 2000; Teinilä *et al.*, 2000]. Als unteres Limit von gasförmigem HNO_3 wird hier ein prozentualer Anteil am Gesamtnitrat von 41.5% angegeben [Teinilä *et al.*, 2000]. Diese Ergebnisse bestätigen die Messungen an der Kohnen-Station, wobei der Anteil des Nitrats in der Gasphase, welcher durch die Nylonfiltermessung bestimmt worden ist, im Mittel zwischen 53-67% über den Zeitraum variiert. Die Denudermessungen ergaben in vergleichbaren Zeiträumen jedoch um $\sim 15\%$ höhere Anteile gasförmiger HNO_3 am Gesamtnitrat. Dies ist höchstwahrscheinlich auf Sammelartefakte bei der Denuderbeprobung zurückzuführen (siehe 4.2.1). Mittlere Gesamtnitratkonzentrationen an der McMurdo-Station lagen während zweier Sommerkampagnen (1995-1997) im Bereich von 52 - 59 ng m^{-3} [Mazzera *et al.*, 2001] und am Südpol konnte ein mittlerer Wert von $39 \pm 3.8 \text{ ng m}^{-3}$ [Arimoto *et al.*, 2001] im Dezember 1998 gemessen werden. Dieser Vergleich der Nitratkonzentrationen in der antarktischen Troposphäre legt die Vermutung nahe, dass das Nitrat hier einer homogenen Verteilung unterliegt.

Neben den bereits erwähnten Quellen für atmosphärisches Nitrat stellt die Schneeoberfläche eine weitere dar. Postdepositionale Verluste von Nitrat aus dem Schnee und Firn, bedingt durch Reemission und photolytisch induziertem Abbau, können die atmosphärischen Konzentrationen (nicht nur) von Nitrat modifizieren.

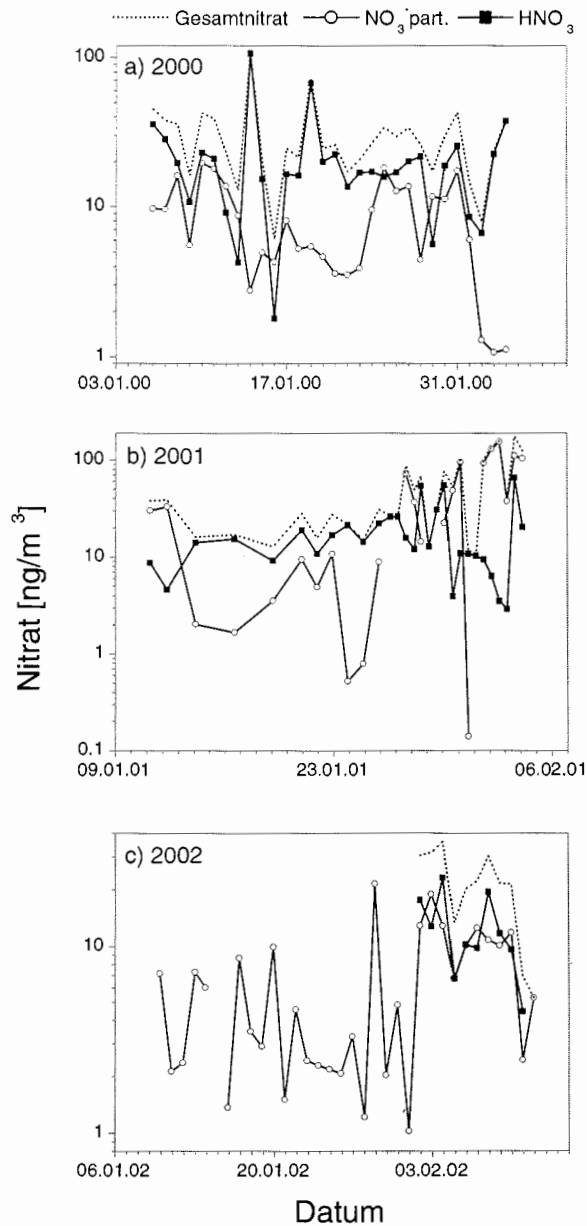


Abbildung 6-20: Zeitliche Konzentrationsverläufe von Nitrat. Gezeigt ist Gesamtnitrat, partikelgebundenes Nitrat ($p\text{-NO}_3^-$) sowie HNO_3 für das Jahr 2000 (a), 2001 (b) und 2002 (c) an der Kohlen-Station.

6.6 Wechselwirkungen mit der Schneeoberfläche

6.6.1 Charakterisierung des Oberflächen- und Neuschnees

Um Aussagen über die Depositionsprozesse atmosphärischer Spurenstoffe machen zu können, ist es notwendig den Niederschlag, sowohl rezenten (Neuschnee) als auch bereits deponierten (Oberflächenschnee), hinsichtlich des jeweiligen Spurenstoffgehaltes zu charakterisieren.

Die über beide Untersuchungszeiträume des Südsommers 2001 und 2002 gemittelten Ionenkonzentrationen und die jeweilige prozentuale Zusammensetzung der Oberflächen- und Neuschneeprouben an der Kohnen-Station sind in Abbildung 6-21 gezeigt. Unter Oberflächenschnee sind hier die oberen 3 bis 5 mm der Schneedecke zu verstehen, deren Beprobung täglich erfolgte. Einzelne Schneefallereignisse (Neuschnee) wurden separat gesammelt (siehe Absatz 4.2.2).

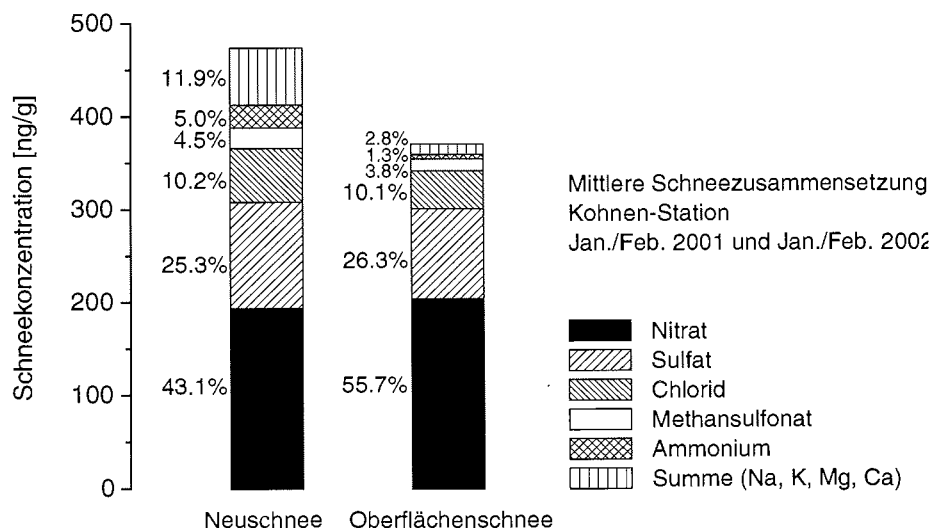


Abbildung 6-21: Mittlerer Ionengehalt und prozentuale Zusammensetzung der Oberflächen- und Neuschneeprouben an der Kohnen-Station während der Südsommer 2001 und 2002.

Charakteristisch ist der hohe Nitratgehalt im Schnee, welcher zwischen ~43% im Neuschnee und ~56% im Oberflächenschnee im Mittel variiert. Im Gegensatz dazu liegen die luftseitigen Nitratkonzentrationen im Mittel nur bei ~7.4% (siehe Abbildung 6-1). Zweithäufigste Komponente im Schnee ist Sulfat, dessen prozentualer Anteil im Oberflächen- und Neuschnee mit 25-26% relativ konstant ist, jedoch im Aerosol bei ~70% liegt (siehe ebenfalls Abbildung 6-1). Der nss-Anteil von Sulfat am Gesamtsulfat liegt im Mittel bei 95.5% im Neuschnee und bei 98.6% im Oberflächenschnee und ist damit etwas geringer als im Aerosol (>99% siehe Tabelle 6-2). Chlorid hat mit ~10% ebenfalls einen relativ großen Anteil am Ionenbudget im Schnee. Der Anteil von Methansul-

fonat sinkt, ähnlich wie Sulfat um einen Faktor von ca. 3, von ~13% im Aerosol auf ~4% im Schnee. Der prozentuale Anteil aller Kationen im Neuschnee ist im Vergleich zum Oberflächenschnee um einen Faktor von ~4 erhöht, was auf eine hohe Scavenging-Effizienz bei der nassen Deposition des Seesalzaerosols zurückzuführen ist (eine ausführliche Darstellung der Auswasch-Effizienzen erfolgt in 6.6.2). Aus diesem Grund ist die Azidität des Neuschnees geringer im Vergleich zum Oberflächenschnee. Mittels der Ionenbilanz (Gleichung 5-3) ergibt sich im Mittel eine H^+ -Fraktion des Ladungshaushaltes von ~44.0% bzw. ~88.7% des Gesamtkationenbudgets in den Neuschnee- bzw. den Oberflächenschneeproben. Dies entspricht einem pH-Wert von ~5.2 im Oberflächenschnee und ~5.5 im Neuschnee.

Folgende Tabelle 6-6 fasst die Ionengehalte, gezeigt als Mittelwert und Standardabweichung, der wichtigsten Verbindungen im Oberflächen- und Neuschnee an der Kohnen-Station zusammen. Grundsätzlich liegen die gemessenen Konzentrationen aller Komponenten im erwarteten Bereich, wie aus Vergleichen mit den Sommerschichten hochaufgelöster Schneeschächte aus dem Untersuchungsgebiet in DML hervorgeht [Göktas *et al.*, 2002]. Lediglich für Nitrat wurden höhere Ionengehalte sowohl in den Oberflächen- als auch in den Neuschneeproben im Vergleich zu den Schneeschachtstudien bestimmt, was auf einen rapiden postdepositionalen Verlust von Nitrat aus dem Schnee schließen lässt [Wagon *et al.*, 1999].

Tabelle 6-6: Mittlere Ionenkonzentration und Standardabweichung im Oberflächen- und Neuschnee an der Kohnen-Station.

Komponente	8.1. – 4.2. 2001		8.1. – 12.2. 2002	
	Oberflächen-schnee	Neuschnee	Oberflächen-schnee	Neuschnee
nss-Sulfat [$ng\ g^{-1}$]	110.6 ± 34.9	93.2 ± 43.2	87.0 ± 29.7	117.5 ± 98.3
MSA ⁻ [$ng\ g^{-1}$]	10.9 ± 4.4	8.2 ± 4.6	13.7 ± 4.5	27.1 ± 32.6
MSA ⁻ /nss-Sulfat	0.10 ± 0.02	0.11 ± 0.10	0.17 ± 0.06	0.21 ± 0.12
Chlorid [$ng\ g^{-1}$]	70.7 ± 19.7	90.9 ± 75.5	24.1 ± 8.5	27.8 ± 14.3
Natrium [$ng\ g^{-1}$]	13.9 ± 9.6	32.5 ± 43.5	2.3 ± 1.0	10.9 ± 13.9
Cl ⁻ /Na ⁺	9.3 ± 9.5	3.7 ± 1.3	12.1 ± 5.5	5.5 ± 4.3
Nitrat [$ng\ g^{-1}$]	263.6 ± 37.7	303.5 ± 110.3	170.6 ± 42.8	144.8 ± 71.7

Generell lassen sich bei einem Vergleich korrespondierender luftseitiger Aerosolkonzentrationen mit den Ionengehalten im Schnee für die einzelnen Komponenten keine stark ausgeprägten linearen Zusammenhänge ableiten. Ein entscheidender Grund dafür ist sicherlich der betrachtete Zeitraum der Untersuchungen. Während beispielsweise saisonale Variabilitäten aerosolischer Komponenten relativ gut im Schnee reflektiert werden [Mulvaney *et al.*, 1998], scheinen die hier beobachteten Perioden zu kurz, um die Komplexität der Prozesse zu erfassen.

Biogene Schwefelverbindungen

Die Konzentrationen von nss-Sulfat und MSA⁻ im Aerosol sind im Mittel um den Faktor ~2 bzw. ~4 im Südsommer 2002 gegenüber dem Vorjahreswert erhöht (siehe Tabelle 6-2). Demgegenüber zeigen die Ionengehalte im Oberflächen- und Neuschnee, deren zeitliche Verläufe in Abbildung 6-22a bis 6-22d präsentiert sind, keine so großen

interannualen Variabilitäten. Auffällig ist jedoch auch hier, dass die zeitlichen Variationen von nss-Sulfat und Methansulfonat im Schnee, wie bereits schon für die Aerosole beschrieben (siehe Abbildung 6-10), weitgehend parallel verlaufen. Dies spiegelt sich in einer hohen Korrelation ($r^2 = 0.71$) der Regressionsanalyse bei der Auftragung der Ionengehalte von nss-Sulfat gegen MSA^- im Schnee wider, was in Abbildung 6-23 gezeigt werden kann.

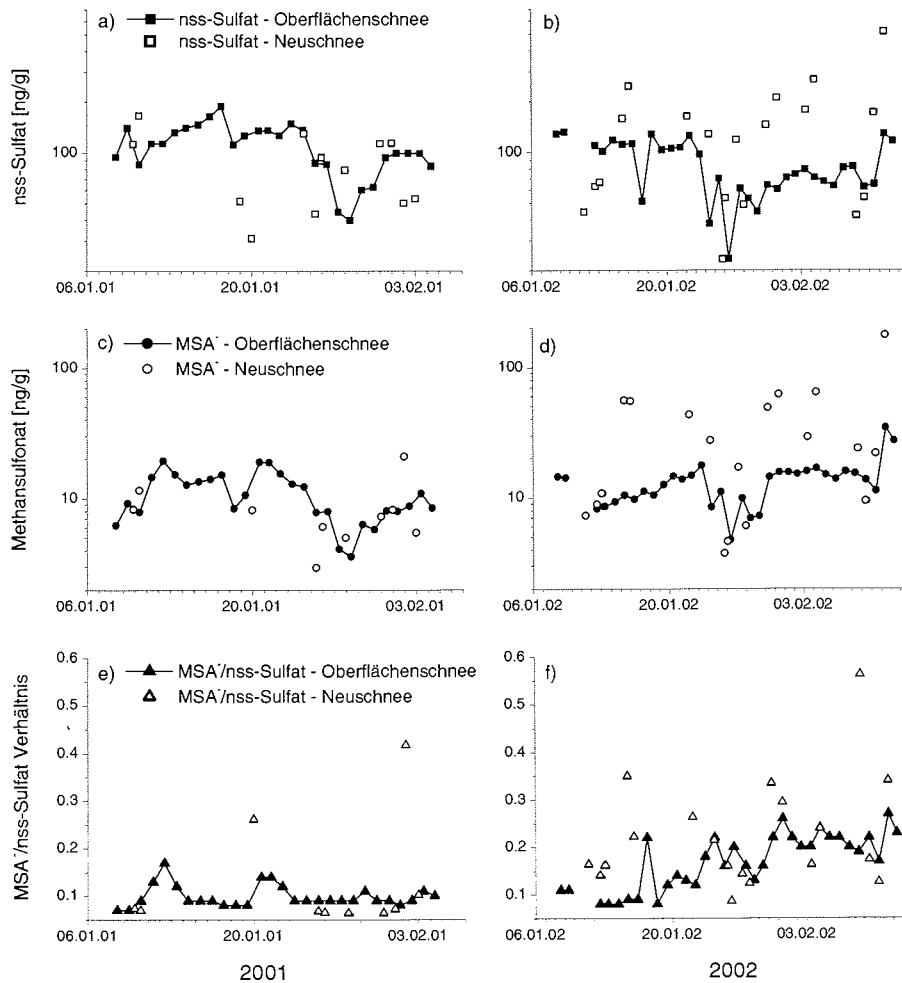


Abbildung 6-22: Zeitliche Konzentrationsverläufe für nss-Sulfat (a und b), MSA^- (c und d) und das $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis (e und f) im Oberflächen- und Neuschnee für 2001 (links) und 2002 (rechts).

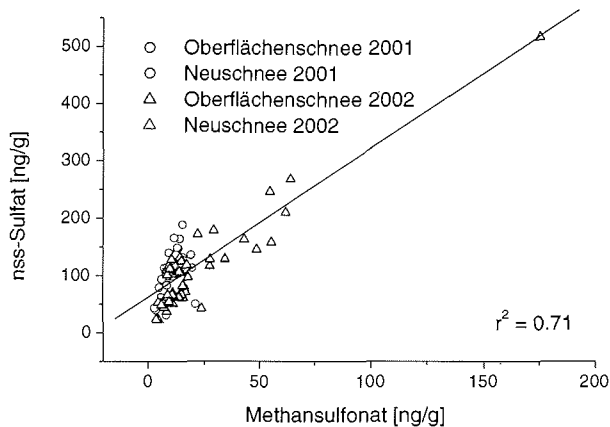


Abbildung 6-23: Auftragung der Ionenkonzentrationen in Oberflächen- und Neuschneeprobe von nss-Sulfat gegen MSA^- der Untersuchungsperioden im Jahr 2001 und 2002 an der Kohlen-Station.

Das $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis im Oberflächen- und Neuschnee ist in Abbildung 6-22 für den Untersuchungszeitraum im Jahr 2001 (e) und 2002 (f) gezeigt. Im Gegensatz zu den Aerosolen (siehe Abbildung 6-10) zeigt dieses Verhältnis in den Schneeprobe keine parallele Variation mit MSA^- und nss-Sulfat. Trotzdem ist im Mittel das atmosphärische Signal im Schnee relativ gut wiedergegeben. Das $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis im Aerosol liegt im Mittel bei 0.1 und 0.2 für 2001 bzw. 2002 (siehe Tabelle 6-2) und mit 0.1 bzw. 0.11 für das Jahr 2001 und 0.17 bzw. 0.21 für das Jahr 2002 (siehe Tabelle 6-6) für den Oberflächen- bzw. Neuschnee wird das atmosphärische Signal dieses Verhältnisses gut im Schnee reproduziert. Gleichzeitige Aerosol- und Oberflächenneuschneebeprobungen an Summit, Grönland, haben ergeben, dass sich das atmosphärische $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis auch über ein ganzes Jahr im Schnee reproduzieren lässt [Jaffrezo *et al.*, 1994]. Die Autoren schließen daraus eine nur schwache Fraktionierung dieser beiden Spezies beim Scavenging- und Depositionsprozess auftritt. Andererseits fanden de Mora *et al.* [1997] bei ihren Untersuchungen während des Südsommers auf dem antarktischen Plateau (78°S, 138°E) ein signifikant geringeres $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis im Schnee (0.078) gegenüber dem atmosphärischen Signal (0.17).

Vergleicht man nun die Konzentration der Spurenstoffe im Neuschnee mit den korrespondierenden Aerosolkonzentrationen lassen sich in den wenigsten Fällen Zusammenhänge extrahieren. Während für sämtlich untersuchte Kationen und Chlorid definitiv keine Korrelation zwischen korrespondierenden Aerosol- und Neuschneekonzentrationen beobachtet werden, zeigen die biogenen Schwefelverbindungen und zu einem geringeren Ausmaß auch Nitrat lineare Zusammenhänge zwischen der Aerosol- und Neuschneefraktion. In Abbildung 6-24 sind diese Zusammenhänge für Methansulfonat (a) und das $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis (b) gezeigt. In beiden Analysen wurde jeweils ein Ausreißer-Datenpunkt (in Klammern) bei der Regression nicht berücksichtigt. Für nss-Sulfat (nicht gezeigt) ist dieser lineare Zusammenhang vernachlässigbar ($r^2 = 0.12$). Wie bereits erwähnt wurde, wird das $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis im Mittel gut im Neuschnee reproduziert. Die hier gezeigte Korrelation deutet desweiteren darauf hin, dass dies auch in den Einzelereignissen der Fall ist. Beispielsweise werden die erhöhten $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnisse im Aerosol, welche man für das Jahr 2001 am 20./21.

Januar und am 2./3. Februar sowie für das Jahr 2002 am 14./15. und am 30./31. Januar beobachtet (siehe Abbildung 6-10), auch in den korrespondierenden Schneefallereignissen reflektiert (siehe Abbildung 6-22). Im Gegensatz dazu findet man für das beobachtete MSA/nss-Sulfat-Verhältnis von 0.56 im Neuschnee vom 8. Februar 2002 kein analog hohes Verhältnis im Aerosol. Solche Ausreißer sowie die generell hohe Streuung der Messwerte kann zum einen durch die von Natur aus hohe Variabilität der Aerosol- und Schneekonzentrationen erklärt werden, zum anderen wird insbesondere durch Variation der Intensität und Dauer des Schneefallereignisses deren Konzentration determiniert. Mehrjährige Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen Aerosol- und Neuschneekonzentrationen atmosphärischer Spurenstoffe in küstennahen antarktischen Gebieten haben ergeben, dass für Aerosolkomponenten mit starkem saisonalen Charakter, wie z.B. Methansulfonat, die Saisonalität des atmosphärischen Signals relativ gut im Schneefall konserviert ist während für episodisch eingetragene Komponenten, wie z.B. Seesalz, dies nicht mit Sicherheit zu sagen ist [Mulvaney et al., 1998].

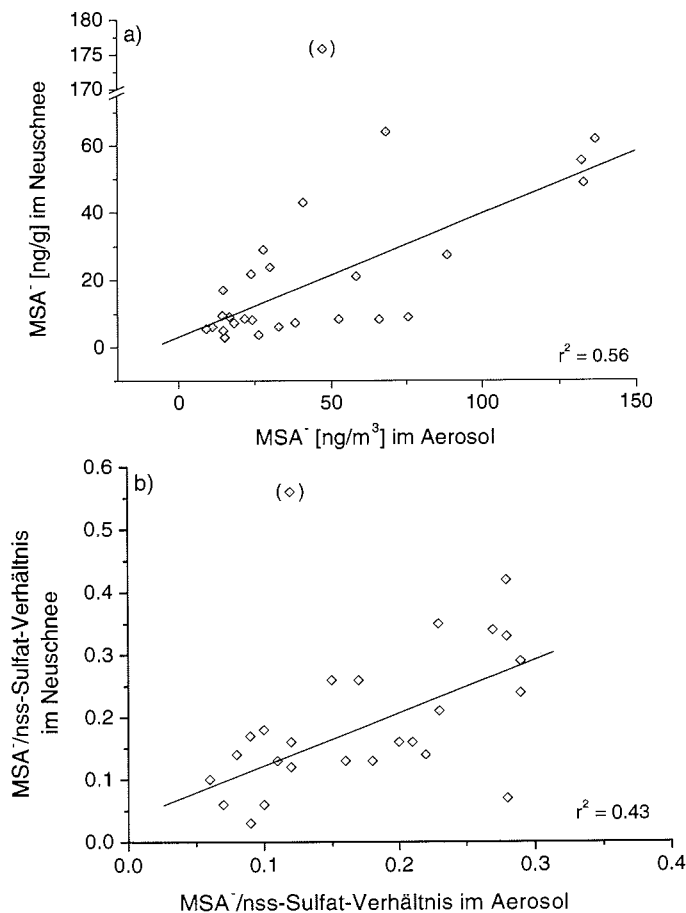


Abbildung 6-24: Korrelation von Methansulfonat (a) und des MSA⁺/nss-Sulfat-Verhältnisses (b) in korrespondierenden Neuschnee- und Aerosolproben an der Kohnen-Station während der Südsommer 2001 und 2002.

Untersuchungen zur räumlichen Variation ionischer Komponenten in Schneeschichten in DML ergaben, dass die Konzentrationen von sowohl MSA^- als auch von nss-Sulfat mit zunehmender Akkumulationsrate geringer werden, wohingegen dieses inverse Verhalten mit zunehmender Höhe über NN nur für MSA^- , nicht aber für nss-Sulfat gefunden wurde [Göktas *et al.*, 2002]. Weiterhin wurden in der Literatur postdepositionale Prozesse, welche zur Migration von MSA^- aus den Sommerschichten in die Winterschichten in antarktischen Eis- und Firnkernen führen, ausführlich beschrieben, während hingegen das sommerliche Maximum von nss-Sulfat, in Übereinstimmung mit dem atmosphärischen Signal, erhalten bleibt [Mulvaney *et al.*, 1992; Pasteur & Mulvaney, 2000]. Obwohl keine klaren Anzeichen einer solchen Migration im Eis und Schnee in DML erkennbar sind, tritt jedoch eine postdepositionale Glättung des MSA^- Signals nach einigen Metern Tiefe im Firn auf [Göktas *et al.*, 2002]. Wie bereits vorher erwähnt (siehe Kapitel 6.3), wurden im Untersuchungsgebiet postdepositionale Verluste von MSA^- in Firnkernen beobachtet [Weller *et al.*, 2003], was die Autoren auf Reemissionsprozesse oder/und auf photochemische Prozesse zurückgeführt haben. Es ist davon auszugehen, dass das rezente Signal von MSA^- und damit des $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnisses nicht durch die erwähnten postdepositionalen Prozesse beeinflusst wird, da sich diese auf einer Zeitskala von mehreren Jahren abspielen.

Natrium und Chlorid

Die zeitlichen Verläufe von Natrium und Chlorid sowie das Cl^-/Na^+ -Verhältnis im Oberflächen- und Neuschnee sind in Abbildung 6-25 gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die Ionengehalte im Schnee von sowohl Natrium als auch Chlorid im Untersuchungszeitraum 2001 um den Faktor ~ 3 im Vergleich zu den Werten des Jahres 2002 erhöht sind (siehe auch Tabelle 6-6). Im Aerosol zeigt sich dagegen ein inverser Trend mit ca. doppelt so hohen Konzentrationen für beide Spezies im Südsommer des Jahres 2002 gegenüber dem vergleichbaren Zeitraum im Jahr 2001 (siehe Tabelle 6-4). Während in der partikelgebundenen Aerosolphase ein Cl^-/Na^+ -Verhältnis im Bereich von ~ 0.3 bis 0.5 (siehe ebenfalls Tabelle 6-4) auf eine Verdrängung von HCl aus dem Seesalzaerosol hinweist, findet man im Neuschnee und zu einem größeren Teil im Oberflächenschnee stark erhöhte Cl^-/Na^+ -Verhältnisse (siehe Tabelle 6-6). Im Mittel liegen diese Verhältnisse im Oberflächenschnee zwischen ~ 9 und ~ 12 , wohingegen sie im Neuschnee mit Werten von ~ 4 - 5 um ca. die Hälfte geringer sind. Diese im Vergleich zum Meerwasserreferenzwert von 1.8 erhöhten Cl^-/Na^+ -Verhältnisse in den Schneeproben deuten auf ein effizientes Gasphasen-Scavenging (siehe 6.6.2) von HCl, deren Anteil am Gesamtchlorid in der Aerosolphase während des Südsommers zu 70-90% bestimmt worden ist (siehe Tabelle 6-4), hin. Eine Verdopplung dieses Verhältnisses im Oberflächenschnee zeigt, dass HCl zusätzlich noch durch Trockendeposition aus der Atmosphäre entfernt wird.

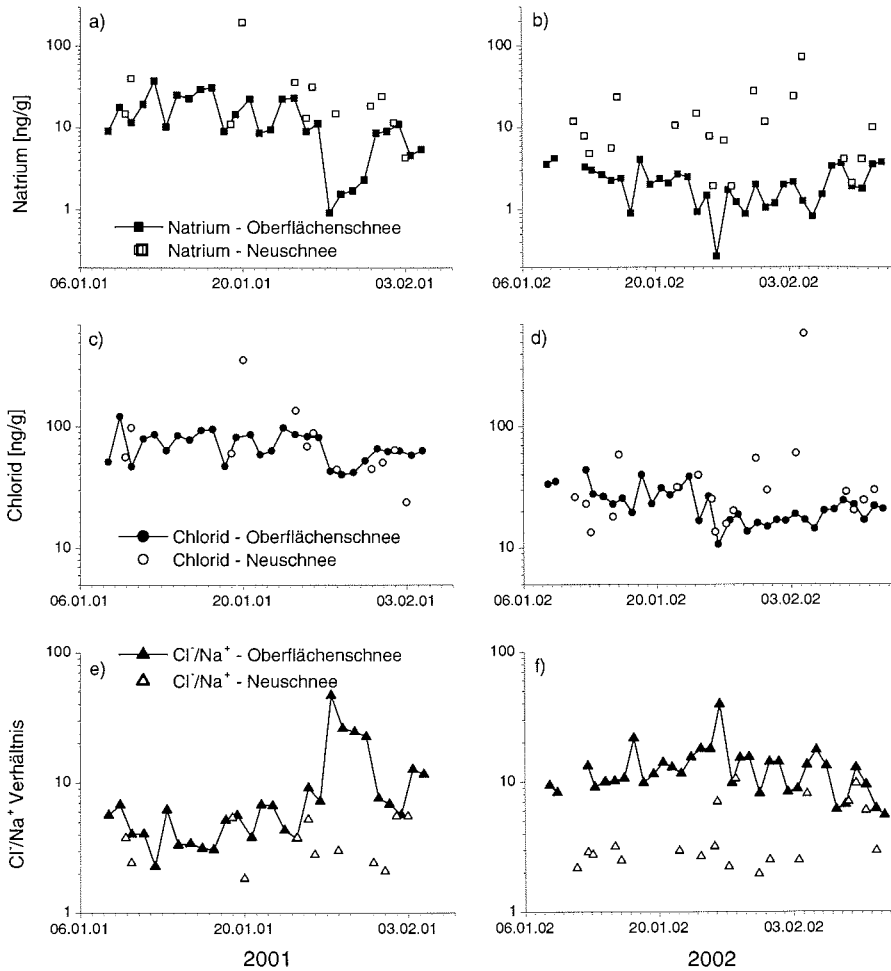


Abbildung 6-25: Zeitliche Konzentrationsverläufe für Natrium (a und b), Chlorid (c und d) und das Cl⁻/Na⁺-Verhältnis (e und f) im Oberflächen- und Neuschnee für 2001(links) und 2002 (rechts).

Nitrat

Die zeitlichen Konzentrationsverläufe von Nitrat im Oberflächen- und Neuschnee sind in Abbildung 6-26 für den Untersuchungszeitraum im Südsommer 2001 (a) und 2002 (b) gezeigt. Wie aus Abbildung 6-21 hervorgeht, ist Nitrat die dominierende ionische Verbindung im Schnee. Im Gegensatz dazu nimmt Nitrat im atmosphärischen Aerosolbudget mit ~7.4% am Massenanteil (siehe Abbildung 6-1) eine eher untergeordnete Rolle ein. Diese Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen anderer Untersuchungen an polaren Standorten [Beine et al., 2003; Dibb et al., 1994; Dibb et al., 1998; Silvente & Legrand, 1995]. Für den Untersuchungszeitraum im Jahr 2001 beobachtet man mittlere Nitratkonzentrationen in den Schneeproben von ~260-300 ng g⁻¹, für das Jahr 2002 sind diese um ca. die Hälfte geringer und liegen in einem Bereich von ~145-170 ng g⁻¹ (siehe Tabelle 6-6). Auch die mittleren atmosphärischen Nitratkonzentrationen zeigen einen solchen Trend (siehe Tabelle 6-5) mit einer relativen Abnahme der luftseitigen Kon-

zentration um den Faktor ~ 2.5 für das Jahr 2002. Die Variabilitäten der Nitratkonzentration im Oberflächenschnee reflektieren qualitativ die Akkumulation von Schneefallergebnissen höherer bzw. niedrigerer Nitratgehalte. Dies geht beispielsweise aus den Anstiegen der Oberflächenschneenitratkonzentration am 16./27. Januar 2001 bzw. dem Verlauf während des 26.-28. Januars sowie des 9.-12. Februars 2002 bedingt durch den Neuschneeintrag hervor.

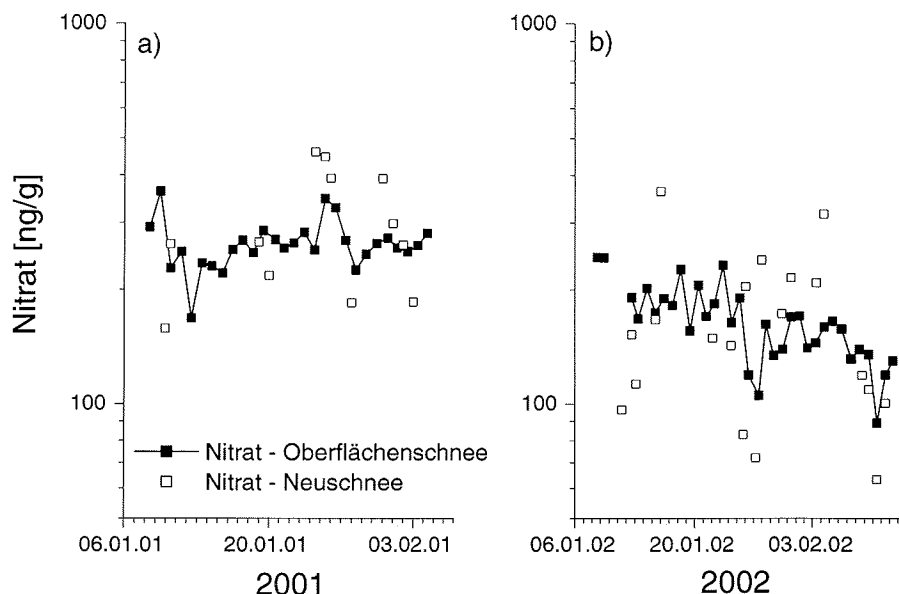


Abbildung 6-26: Zeitliche Konzentrationsverläufe für Nitrat im Oberflächen- und Neuschnee für (a) 2001 und (b) 2002.

Die Korrelation korrespondierender Neuschnee- und Aerosolkonzentrationen des Nitrats ist in Abbildung 6-27 gezeigt. Auch für diese Spezies ergibt sich ein schwach ausgeprägter linearer Zusammenhang ($r^2 = 0.31$), verbunden mit einer großen Streuung der Messdaten. Es wurden drei Ereignisse hoher atmosphärischer (nicht aber schneeseitiger) Nitratkonzentrationen (im Bereich von $100\text{-}150\text{ ng m}^{-3}$) im Zeitraum vom 1.-3. Februar 2001 nicht für diese Regressionsanalyse berücksichtigt. In diesem Zeitraum lag der Anteil an gasförmig vorliegender HNO_3 um $\sim 13\%$, und war damit wesentlich geringer als sonst üblich (vergleiche Tabelle 6-5). Daraus lässt sich ableiten, dass Gasphasen-Scavenging von HNO_3 für den Transfer aus der Luft in den Schnee eine große Bedeutung für das schneeseitige Nitratbudget aufweist.

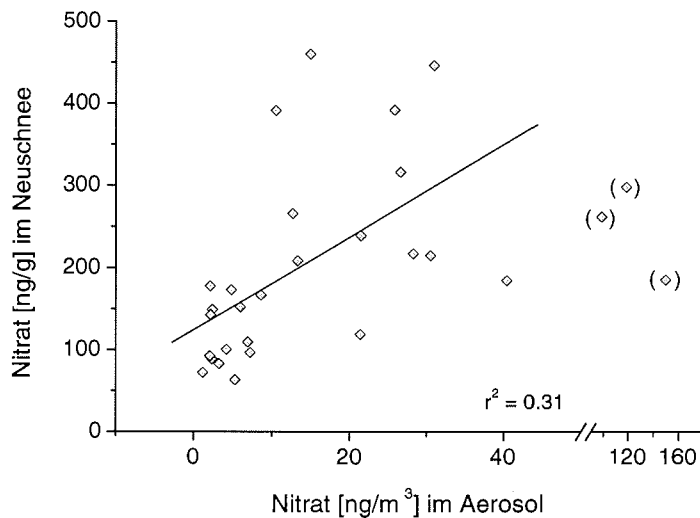


Abbildung 6-27: Korrelation von Nitrat in korrespondierenden Neuschnee- und Aerosolproben an der Kohnen-Station während der Südsommer 2001 und 2002.

Zu den Faktoren, welche die Konzentration von Nitrat im Schnee beeinflussen, sind Akkumulationsrate und Temperatur zu zählen, wobei mit geringeren Werten für beide Parameter höhere Konzentrationen im Schnee verbunden sind [Abbatt, 1997; Röthlisberger et al., 2000; Röthlisberger et al., 2002a]. Beispielsweise wurden an Dome C, einer Stelle mit einer im Vergleich zu DML zwei- bis dreifach geringeren Akkumulationsrate, Nitratkonzentrationen von mehr als 500 ng g^{-1} in den oberen Schneeschichten gemessen, allerdings sinken diese rapide auf $\sim 15 \text{ ng g}^{-1}$ innerhalb der obersten 10 cm [Röthlisberger et al., 2000]. In DML liegen die mittleren Nitratkonzentrationen in Eiskernen zwischen $45\text{--}56 \text{ ng g}^{-1}$, hingegen findet man in Schneeschächten mittlere Werte von $\sim 60 \text{ ng g}^{-1}$ Nitrat [Göktas et al., 2002], was die Autoren auf postdepositionale Verluste von Nitrat zurückgeführt haben. Weller et al. [2003] konnten zeigen, dass dies ein mehrjähriger Prozess ist und dass im Untersuchungsgebiet in DML vom ehemals im Schnee deponierten Nitrat $\sim 29\%$ verloren gehen. Hierbei unberücksichtigt blieben Verlustprozesse, die sich auf einer einjährigen Zeitskala in der oberen Schneeschicht abspielen. Postdepositionale Verluste von Nitrat in schneebedeckten polaren Regionen scheinen ein allgemein übliches Phänomen zu sein [Mulvaney et al., 1998; Wagnon et al., 1999; Wolff, 1995]. Neuere Studien konnten zudem nachweisen, dass die Photolyse von Nitrat als bedeutende Quelle für die Freisetzung von NO_x ($=\text{NO}+\text{NO}_2$) sowie HONO aus dem Schnee anzusehen ist [Cotter et al., 2003; Dibb et al., 2002; Honrath et al., 2002; Jones et al., 2001; Jones et al., 2000], wobei jedoch diese nur zum Teil den Nitrat-Verlust in oberen Schneeschichten erklären kann und somit Prozesse wie Sorption und Desorption zur Erklärung der beobachteten Verlustraten und Tiefenprofile von Nitrat herangezogen werden müssen [Wolff et al., 2002a]. Der photolytische Zerfall von Nitrat hat zudem erhebliche Auswirkungen auf die Chemie und oxidative Kapazität der atmosphärischen Grenzschicht [Dominé & Shepson, 2002]. So konnten am Südpol hohe Mischungsverhältnisse von NO, einem der Photolyseprodukte von Nitrat, von im Mittel 225 pptv gemessen werden [Davis et al., 2001]. Dies entspricht einem um ein bis zwei Größenordnungen erhöhten Mischungsverhältnis im Vergleich zu anderen polaren

Standorten [Honrath et al., 2002; Jones et al., 2000; Weller et al., 2002]. Verbunden mit den hohen NO-Emissionen aus dem Schnee sind hohe OH Radikal-Konzentrationen, welche die oxidative Kapazität innerhalb der Mischungsschicht am Südpol vergleichbar mit der der Tropen macht [Mauldin III et al., 2001]. Jüngere Untersuchungen haben desweiteren ergeben, dass ein beträchtlicher Anteil des atmosphärischen Nitrat-Budgets in polaren Atmosphären durch organische Nitratverbindungen (z.B. Methyl-, Ethyl- und Peroxiazetylnitrat) gedeckt wird [Ford et al., 2002; Jacobi et al., 2000; Jones et al., 1999; Munger et al., 1999; Weller et al., 2002], was zusätzlich zu einer Verkomplizierung bei der Interpretation von Nitrat-Signalen in polaren Eiskernen führt.

6.6.2 Scavenging-Prozess

Im folgenden Abschnitt wird, ergänzend zu den Ausführungen in Kapitel 6.6.1, die Effizienz des Entfernens atmosphärischer Spurenstoffe durch Niederschlag näher untersucht. Dazu bedient man sich des Konzeptes des Scavenging-Verhältnisses. Dieses ist nach Gleichung 2-3 als dimensionsloses Verhältnis der Konzentrationen eines Spurenstoffs im Neuschnee (ng g^{-1}) zum Aerosol (ng g^{-1}) definiert. Während der Untersuchungsperioden im Jahr 2001 und 2002 konnten an insgesamt 29 Tagen gleichzeitig Neuschneeproben und Aerosole gesammelt werden. Hierbei sollte allerdings beachtet werden, dass die Dauer der Schneefallereignisse im Bereich von einigen wenigen Stunden lagen, während die Aerosole über einen ganzen Tag gesammelt wurden. Dies kann zum Teil die erhebliche Variabilität in den beobachteten Verhältnissen erklären und macht es zudem generell schwierig, Scavenging-Verhältnisse aufgrund unterschiedlicher Intensitäten der Schneefallereignisse in Kombination mit meist über den Zeitraum der Schneefallbeprobung hinausgehende Aerosolsammlung miteinander zu vergleichen.

Abbildung 6-28 zeigt für die einzelnen Aerosolkomponenten die berechneten Scavenging-Verhältnisse. Bedingt durch eine hohe Variabilität der Neuschnee- und Aerosolkonzentrationen, variieren die Scavenging-Verhältnisse für die einzelnen Komponenten teilweise über zwei Größenordnungen. Dieser Variationsbereich wird in Abbildung 6-28 durch offene quadratische Symbole angezeigt, welche die berechneten Scavenging-Verhältnisse korrespondierender Neuschnee- und Aerosolkonzentrationen markieren. Die durch Dreiecke und Kreise symbolisierten Datenpunkte hingegen sind aus den über beide Untersuchungszeiträume (2001 und 2002) gemittelten Neuschnee- und Aerosolkonzentrationen erhaltene Verhältnisse.

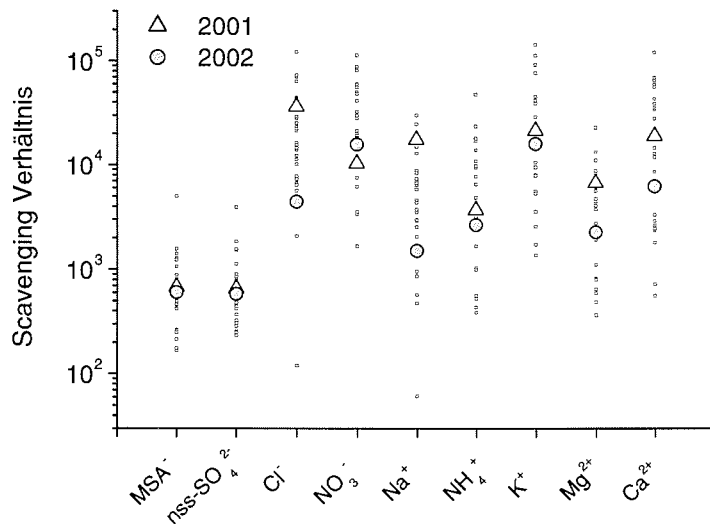


Abbildung 6-28: Scavenging-Verhältnisse der Aerosolkomponenten für Neuschnee an der Kohnen-Station während der Südsommer 2001 und 2002. Quadrate markieren korrespondierende Schneefall- und Aerosolbeprobungen, Dreiecke (2001) und Kreise (2002) stellen jeweils aus über die gesamte Periode gemittelten Schnee- und Aerosolkonzentrationen bestimmten Scavenging-Verhältnisse dar.

Grundsätzlich zeigt sich eine hohe Variabilität der ermittelten Verhältnisse. Jedoch ist ein klarer Trend erkennbar. Die biogenen Schwefelverbindungen MSA⁻ und nss-Sulfat zeigen mit Abstand die geringsten und zudem vergleichbare Scavenging-Verhältnisse. In Anbetracht der Tatsache, dass beide Spezies zusammen während dieser Zeit ~80% der Aerosolmasse an der Kohnen-Station ausmachen (siehe Kapitel 6.1), deutet dies auf eine wenig effiziente Auswaschung beider Komponenten durch den Niederschlag hin. Im Gegensatz dazu findet man für Nitrat und Chlorid, beides Komponenten, die vornehmlich in der Gasphase als HNO₃ und HCl vorliegen, hohe Scavenging-Verhältnisse. In guter Übereinstimmung dazu konnten Laboruntersuchungen zeigen, dass beide Verbindungen, HNO₃ und HCl, durch Adsorptions- und Diffusionsprozesse an Eis- und Schneekristalloberflächen wirksam aus der Gasphase entfernt werden [Diehl *et al.*, 1995; Dominé *et al.*, 1994]. Ebenfalls hohe Scavenging-Verhältnisse wurden für sämtlich untersuchte Kationen ermittelt, was wiederum auf ein effizientes Auswaschen von Seesalzaerosol aus der Atmosphäre hindeutet und die geringen atmosphärischen Aerosolkonzentrationen dieser Spezies an der Kohnen-Station erklären könnte (siehe Abbildung 6-1). Im Gegensatz zum Gasphasen-Scavenging von HNO₃ und HCl ist vermutlich Nukleation der entscheidende Prozess beim Auswaschen der Seesalzaerosole [Ehrman *et al.*, 2001]. Die Autoren schließen dies aus der Beobachtung zunehmender Konzentrationen von Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium mit abnehmender Eiskristallgröße bei ihren chemischen Untersuchungen größenklassifizierter Eiskristalle.

Tabelle 6-7 gibt einen Überblick über die ermittelten Scavenging-Verhältnisse und listet Literaturdaten zu Vergleichszwecken auf. Der angegebene Bereich der Scavenging-Verhältnisse der einzelnen Komponenten ergibt sich aus den über den gesamten Untersuchungszeitraum gemittelten Aerosol- und Neuschneekonzentrationen der Jahre 2001 und 2002.

Tabelle 6-7: Mittlere Scavenging-Verhältnisse der Aerosolspezies an der Kohlen-Station und Vergleichsdaten. Gezeigt ist der Bereich des Verhältnisses, der sich aus den über beide Zeiträume gemittelten Aerosol- und Neuschneekonzentrationen ergibt.

Komponente	diese Arbeit	Scavenging-Verhältnis			
		[Wolff <i>et al.</i> , 1998a]	[Dick & Peel, 1985]	[Davidson <i>et al.</i> , 1996]	[Davidson <i>et al.</i> , 1985]
nss-Sulfat	580-660	940-3270	-	220±129	180±120
MSA	610-680	790-3100	-	-	-
Chlorid	4440-36600	1630-5840	-	-	-
Nitrat	10400-15800	-	-	-	-
Natrium	1510-17600	1780-8300	2400±1200	-	2000±1200
Ammonium	2660-3740	1260	-	-	-
Kalium	16000-21400	-	-	-	-
Magnesium	2270-6760	-	-	-	-
Calcium	6300-19000	-	3600±1400	840±400	-

Die hier gezeigten Scavenging-Verhältnisse spiegeln deutlich die episodische Natur der Schneefallereignisse wider. Die Daten von Wolff *et al.* [1998] geben den Bereich der geometrischen Mittelwerte über mehrere Jahre der Stationen Neumayer, Halley und Dumont d'Urville an. Die angegebenen Werte von Davidson *et al.* [1985] und [1996] beziehen sich auf drei Schneefallereignisse an Dye 3, Grönland, bzw. acht Schneefallereignisse an Summit, ebenfalls Grönland, während des Sommers. Die publizierten Scavenging-Verhältnisse von Dick & Peel [1985] wurden aus fünf Sommerschneefallereignissen im Bereich der antarktischen Halbinsel abgeleitet. Letztere drei Literaturangaben sind als Mittelwerte und Standardabweichung angegeben. Aus Gründen, die bereits vorher erwähnt wurden, gestaltet sich eine Interpretation der erhaltenen Scavenging-Verhältnisse als schwierig. Jedoch zeigt sich, dass die geringeren Verhältnisse der biogenen Schwefelverbindungen und die höhere Scavenging-Effizienzen der Seesalzkomponenten genereller Natur sind und auch in der kontinentalen Antarktis wiedergefunden werden.

Weitere detailliertere Studien, sowohl Felduntersuchungen als auch Laborexperimente, welche sich insbesondere mit Prozessen bei der Niederschlagsbildung und Spurenstoffkonzentrationen in Wolken befassen, scheinen angesichts der Erkenntnislage unumgänglich, will man den Luft-Firn-Transfer Prozess verstehen und damit den in polaren Eiskernen gespeicherten Datensatz atmosphärischer Spurenstoffe bezüglich der Zusammensetzung der Paläoatmosphäre interpretieren.

6.6.3 Depositionsflüsse atmosphärischer Spurenstoffe

Zur Bestimmung von Stoffflüssen chemischer Spezies können verschiedene Methoden in Abhängigkeit der Gegebenheiten und Lokalitäten angewandt werden [Dabberdt *et al.*, 1993]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Trockendepositionsflüsse mittels Messung vertikaler atmosphärischer Konzentrationsgradienten (siehe 4.2.1) realisiert. Mit diesem Ansatz ergibt sich folgender proportionaler Zusammenhang zwischen dem Stofffluss Φ_D einer Spezies X und dem vertikalen Konzentrationsgradienten $\Delta[X]$ [King & Anderson, 1994]:

$$\Phi_D = -K_{zz} \frac{\Delta[X]}{\Delta z} = -\kappa \cdot u_* \cdot z' \frac{\Delta[X]}{\Delta z} \quad \text{Gleichung 6-2}$$

Hierbei sind K_{zz} der vertikale Eddy-Diffusionskoeffizient, κ die von Kármán-Konstante (0.4), u_* die Reibungsgeschwindigkeit, z' die mittlere logarithmische Höhe und $\Delta z = 2.20 \text{ m} - 0.10 \text{ m} = 2.1 \text{ m}$. Die Reibungsgeschwindigkeit u_* wird unter der Annahme einer Oberflächenrauigkeit z_0 von $5.6 \times 10^{-5} \text{ m}$ [King & Anderson, 1994] und der Windgeschwindigkeit u_z bei der Höhe z (2 m) folgendermaßen erhalten [Liljequist & Cehak, 1994]:

$$u_* = \frac{u_z \cdot \kappa}{\ln(z/z_0)} \quad \text{Gleichung 6-3}$$

Die Depositionsgeschwindigkeit v_{dep} für trockene Deposition kann über folgende Beziehung abgeleitet werden [Davidson et al., 1996]:

$$v_{dep} = \Phi_D / c_{air} \quad \text{Gleichung 6-4}$$

Hierbei ist v_{dep} die Depositionsgeschwindigkeit [m s^{-1}], Φ_D der Trockendepositionsfluss [$\text{ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$] und c_{air} die Aerosolkonzentration [ng m^{-3}].

Während der Feldkampagne im Jahr 2002 konnten insgesamt sechs Gradientenmessungen durchgeführt werden. Es ließen sich jedoch nur, bedingt durch die Fehlergrenzen bei der Bestimmung der atmosphärischen Aerosolkonzentration, Trockendepositionsflüsse von MSA^- und Sulfat bestimmen. Folgende Tabelle fasst die verwendeten Größen und die Ergebnisse der Konzentrationsgradientenmessungen der biogenen Schwefelverbindungen zusammen.

Tabelle 6-8: Verwendete Größen und berechnete Depositionsgeschwindigkeiten und Stoffflüsse für die Trockendeposition von Methansulfonat und Sulfat an der Kohnen-Station.

Tag	Wind u (2 m) [m s^{-1}]	Reibung u_* [m s^{-1}]	Fluss Φ_D [$\text{ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]		Deposition v_{dep} [cm s^{-1}]	
			MSA^-	Sulfat	MSA^-	Sulfat
27.01.02	0.83	0.032	8.6×10^{-4}	6.4×10^{-3}	0.3×10^{-2}	0.2×10^{-2}
28.01.02	1.99	0.076	3.9×10^{-3}	2.9×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.2×10^{-2}
29.01.02	1.94	0.074	3.6×10^{-2}	1.4×10^{-1}	2.7×10^{-2}	3.0×10^{-2}
04.02.02	3.65	0.139	1.5×10^{-2}	-	1.8×10^{-2}	-
09.02.02	0.93	0.036	2.5×10^{-2}	2.7×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.8×10^{-2}
10.02.02	1.87	0.071	1.1×10^{-2}	4.6×10^{-2}	4.6×10^{-2}	3.1×10^{-2}
Mittelwert	1.87	0.071	1.1×10^{-2}	5.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	1.9×10^{-2}
Std.abw.	0.93	0.035	1.2×10^{-2}	4.8×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.1×10^{-2}

Die mit Hilfe der Konzentrationsgradientenmessungen bestimmten Depositionsgeschwindigkeiten betragen im Mittel $0.020 \pm 0.014 \text{ cm s}^{-1}$ für Methansulfonat bzw. $0.019 \pm 0.011 \text{ cm s}^{-1}$ für Sulfat. Sie stimmen dabei sehr gut mit den Trockendepositionsgeschwindigkeiten über einer Schneeoberfläche von $0.024 \pm 0.023 \text{ cm s}^{-1}$ bzw. $0.021 \pm 0.017 \text{ cm s}^{-1}$ für MSA^- und Sulfat überein, welche an Summit (Grönland) im

Sommer mittels Impaktormessungen bestimmt wurden [Bergin et al., 1995]. Ebenfalls in Grönland, an Dye 3, wurde für Sulfat eine Trockendepositionsgeschwindigkeit über Schnee von 0.02 cm s^{-1} bestimmt [Hillamo et al., 1993].

Neben der trockenen Deposition leistet auch die nasse Deposition einen Beitrag zur Gesamteintrag atmosphärischer Spurenstoffe. Im Folgenden soll dieser quantifiziert die Einträge beider Mechanismen während des Südsommers im Bereich der Kohlen-Station verglichen werden. Allgemein ergibt sich der Fluss von Aerosolen während der nassen Deposition folgendermaßen [Mulvaney et al., 1998]:

$$\Phi_w = \rho_w \cdot P \cdot C_s \quad \text{Gleichung 6-5}$$

Hierbei ist Φ_w der Depositionsfluss während des Niederschlags [$\text{ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$], ρ_w die Dichte des Schnees (335 g kg^{-1} , [Oerter et al., 2000]) und P die Niederschlagsrate. Das Produkt beider Parameter ergibt die Akkumulationsrate. In folgenden Berechnungen geht eine mittlere Akkumulationsrate von $78.4 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$, welche zwischen 1998-2000 an DML05 bestimmt wurde [Reijmer, 2001]. C_s ist die gemittelte Konzentration eines Spurenstoffs im Schneefall, angegeben in ng g^{-1} (siehe Tabelle 6-6). Folgende Tabelle listet die ermittelten Stoffflüsse während der nassen Deposition ausgewählter Spezies für beide Untersuchungsperioden im Jahr 2001 und 2002 auf.

Tabelle 6-9: Stoffflüsse ausgewählter Aerosolkomponenten während der nassen Deposition an der Kohlen-Station während des Südsommers 2001 und 2002.

Aerosolkomponente	Stofffluss Φ_w [$\text{ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$]	
	11.1. – 4.2. 2001	8.1. – 11.2. 2002
Methansulfonat	2.0×10^{-2}	6.7×10^{-2}
Sulfat	24.4×10^{-2}	29.9×10^{-2}
Chlorid	22.5×10^{-2}	6.9×10^{-2}
Nitrat	75.5×10^{-2}	35.9×10^{-2}
Natrium	8.1×10^{-2}	2.7×10^{-2}

Die hier gezeigten Stoffflüsse sind als Abschätzung zu betrachten. Es wird von einer mittleren Akkumulationsrate an DML05 ausgegangen, die durch Schneehöhenmessungen an AWS9 über die Jahre 1998-2000 bestimmt wurde. Im Gegensatz dazu liegen die Akkumulationsraten in diesem Gebiet, welche mittels Schneeschacht- bzw. Eiskernuntersuchungen ermittelt wurden, im Bereich von $62-71 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ [Oerter et al., 2000]. Desweiteren zeigen die Studien von Reijmer & Van den Broeke [2000], dass ein Großteil des Schneezutrag in DML durch einige wenige Schneefallereignisse bestimmt wird, die zufällig über das Jahr verteilt sind. Bei den Schneehöhenmessungen werden außerdem Prozesse wie beispielsweise Schneedrift, Sublimation oder Verdichtung der Schneeoberfläche mit berücksichtigt, die das Signal des Schneehöhenzutrag beeinflussen. Die angegebene Akkumulationsrate von $78.4 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ bedeutet einen monatlichen Schneezutrag von $\sim 2 \text{ cm}$ an DML05. Im Zeitraum vom 11.1.-4.2. 2001 zeigte die Schneehöhenmessung an DML05 keine Netto-Akkumulation. Im Januar 2002 wurde die AWS9 gewartet und es steht für diese Periode kein durchgehender Datensatz zur Verfügung. Jedoch alleine im Zeitraum vom 29.1.-11.2. 2002 zeigen die Aufzeichnungen einen Schneezutrag von 3.64 cm .

Die ermittelten Stoffflüsse der Aerosolkomponenten entsprechen in der Reihenfolge ihres Depositionsbeitrages der prozentualen Zusammensetzung des Neuschnees (siehe Abbildung 6-21), wobei von den betrachteten Komponenten Nitrat die höchsten und Methansulfonat die geringsten Stoffflüsse aufweist. Im direkten Vergleich mit den Abschätzungen der trockenen Deposition für MSA^- und Sulfat (siehe Tabelle 6-8) zeigt sich für das Jahr 2002 ein um den Faktor ~ 6 erhöhter Eintrag für beide Spezies durch nasse Deposition. Unter der Annahme, die ermittelten Depositionsgeschwindigkeiten von MSA^- und Sulfat besitzen für das Jahr 2001 Gültigkeit, ergibt sich auch für diesen Zeitraum ein um den Faktor ~ 5.5 (MSA^-) bis ~ 8 (Sulfat) erhöhter Eintrag durch nasse Deposition. Eine um den Faktor ~ 2 höhere Akkumulation für Anfang 2002, wie aus den direkten Messungen des Schneehöhenzutrags an DML05 hervorgeht, hätte desweiteren eine Verdopplung des Eintrages durch nasse Deposition zur Folge. Somit wird geschlossen, dass $>80\%$ des Eintrages der biogenen Schwefelverbindungen im Sommer an der Kohlen-Station durch Schneefallereignisse gedeckt und $<20\%$ trocken deponiert werden. Für partikelgebundenes Nitrat (p-NO_3^-) und Natrium lassen sich diesbezüglich auch Abschätzungen machen, geht man von Trockendepositionsgeschwindigkeiten von 7.2×10^{-2} bzw. $6.7 \times 10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ [Bergin et al., 1995] aus. Nach Gleichung 6-4 lassen sich damit Stoffflüsse für die trockene Deposition berechnen. Für Nitrat ergeben sich Stoffflüsse von 2.5×10^{-2} bzw. $4.5 \times 10^{-2} \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ und für Natrium von 1.6×10^{-3} bzw. $3.9 \times 10^{-3} \text{ ng m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ für 2001 bzw. 2002. Auch hier zeigt sich, dass nasse Deposition hauptverantwortlich für den Eintrag dieser Spezies ist. Es kann abgeschätzt werden, dass in beiden Fällen $>85\%$ des Eintrages im Sommer auf nasse Deposition zurückführbar ist. Abschätzungen für HNO_3 , basierend auf einer Trockendepositionsgeschwindigkeit von $1.4 \pm 1 \text{ cm s}^{-1}$ [Cadle et al., 1985], ergeben ebenfalls einen mindestens 60%igen Beitrag zum Spurenstoffeintrag in den Schnee durch nasse Deposition während des Sommers in Bereich der Kohlen-Station.

Dass die nasse Deposition der Hauptmechanismus für den Eintrag der meisten Spurenstoffen in polaren Gebieten mit hohen Schneeakkumulationsraten ($>200 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) ist, konnte für den Bereich der küstennahen Antarktis (Halley) ganzjährig [Mulvaney et al., 1998] sowie in Grönland, an Summit, während der Sommermonate [Bergin et al., 1995] und für Sulfat an Dye 3 ganzjährig [Davidson et al., 1993] gezeigt werden. Im Gegensatz dazu wird vermutet, dass in Regionen wie beispielsweise in der zentralen Antarktis, wo die Akkumulationsraten geringer sind ($<50 \text{ kg m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) die trockene Deposition von Aerosolen eine größere Bedeutung erhält [Mulvaney et al., 1998]. Aufgrund des vermuteten höheren Beitrages der Trockendeposition sollte man eine lineare Abhängigkeit der Schneekonzentration deponierter Spurenstoffe von der inversen Akkumulationsrate erwarten [Fischer et al., 1998]. Dies konnte im Untersuchungsgebiet im Falle von Sulfat beobachtet werden und daraus wurde formal ein Sulfateintrag durch trockene Deposition $\sim 75\%$ des Gesamtsulfats bestimmt [Göktas et al., 2002]. Jedoch fand man bei Untersuchungen mehrerer Eiskerne in DML über die letzten 2000 Jahre für die kationischen Spezies Natrium, Ammonium und Calcium keine Abhängigkeit der Schneekonzentrationen mit der inversen Akkumulationsrate [Sommer et al., 2000], was darauf hindeutet, dass diese Komponenten größtenteils durch nasse Deposition eingetragen werden. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Depositionsflüsse zeigen deutlich, dass die nasse Deposition zumindest während der Sommermonate von substantieller Bedeutung ist und trockene Deposition maximal nur $\sim 20\%$ des Spurenstoffeintrages bzw. $\sim 40\%$ im Falle von HNO_3 ausmacht. Inwieweit die jeweiligen Anteile der Depositionsflüsse über das Jahr variieren, kann hierbei nicht geklärt werden.

Jedoch kann mit Hilfe eines Schneeschachts, der Informationen über die Akkumulation eines Jahres beinhaltet, versucht werden, den zeitlich abhängigen Aerosoleintrag im Untersuchungsgebiet in DML abzuschätzen. Dazu wurde Ende Januar 2002 ein ~30 cm tiefer Schneeschacht mit einer Auflösung von ~1 cm beprobt und auf die ionischen Bestandteile und stabilen Isotopen untersucht. In Abbildung 6-29 sind die Tiefenprofile von Deuterium (a), Natrium (b), Chlorid (c), Cl^-/Na^+ -Verhältnis (d), Nitrat (e), nss-Sulfat (f), Methansulfonat (g) und $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis (h) gezeigt. Das Isotopensignal des Deuteriums (Abbildung 6-29a) reflektiert die atmosphärische Temperatur und das Maximum im δD korrespondiert mit dem Temperaturmaximum im Sommer während im Winter das Minimum ist [Göktas *et al.*, 2002]. Somit wurden die oberen 2.5 cm als Sommerschicht des Jahres 2002 (Januar) definiert. Die Schichten von 13-16.5 cm, in welcher das δD -Isotopensignal ein Minimum besitzt, werden als Winterschicht 2001 bezeichnet. Die Sommerschicht des Jahres 2001 wurde für den Tiefenbereich von 19.5-23 cm bestimmt.

Folgende Erkenntnisse lassen sich aus dem untersuchten Schneeschacht extrahieren. Hohe Einträge von Seesalzaerosol finden von Herbst bis Frühjahr, nicht aber im Sommer statt, wie aus den steigenden Konzentrationen von Natrium (Abbildung 6-29b) und Chlorid (Abbildung 6-29c) an den steigenden bzw. fallenden Flanken des δD -Isotopensignals zu erkennen ist. Das Natriumsignal der jeweiligen Sommerschichten entspricht den untersuchten Oberflächenschneeprouben in beiden Jahren. Für Chlorid werden geringere Konzentrationen in den Sommerschichten der Schneeschächte verglichen mit den Oberflächenschneeprouben gemessen. Die Verluste betragen hierbei für das Jahr 2002 ~16% und für 2001 ~12%. Nitrat (Abbildung 6-29e) zeigt maximale Konzentrationen in den Sommerschichten. Verglichen mit den Oberflächenschneeprouben ergeben sich auch hier Verluste. Für das Jahr 2002 betragen diese ~30%, während man nach einem Jahr nur noch ~45% des deponierten Nitrats im Schneeschacht wiederfindet. Dies deutet auf einen raschen postdepositionalen Verlust des Nitrats aus dem Schnee, bedingt durch Reemission bzw. photolytischen Abbau hin. Die Tiefenprofile von nss-Sulfat und MSA^- (Abbildung 6-29f und g) zeigen Maximalkonzentrationen im Sommer. Für MSA^- beobachtet man zusätzlich einen höheren Eintrag im Herbst, konsistent zu bisherigen Schneeschachtstudien im Untersuchungsgebiet [Göktas *et al.*, 2002]. Die Autoren führen dies auf einen Aerosoleintrag aus mittleren Breiten (~55°S) zurück, in denen die biogene Produktivität bis März/April stattfindet. Für Sulfat wird desweiteren ein erhöhter Eintrag im Frühjahr beobachtet, welcher mit einem Eintrag von Seesalzaerosol assoziiert ist. Auch hierfür könnte ein Eintrag aus mittleren Breiten (50-60°S) verantwortlich sein, da die biogene Produktivität in dieser Region wieder anzusteigen beginnt [Minikin *et al.*, 1998]. Desweiteren reflektieren die Konzentrationen der biogenen Schwefelverbindungen in den Sommerschichten nur bedingt die während der Oberflächenschneebeproubung gemessenen Werte. Für Sulfat findet man für 2002 höhere Werte im Schneeschacht (+13%) während für das Jahr 2001 die gemessenen Konzentrationen im Oberflächenschnee höher waren (+15%). Für MSA^- sind die Werte für den Sommer 2002 vergleichbar (~13 ng g^{-1}), hingegen in der Sommerschicht 2001 im Schneeschacht um den Faktor ~2 höher als in den korrespondierenden Oberflächenschneeprouben.

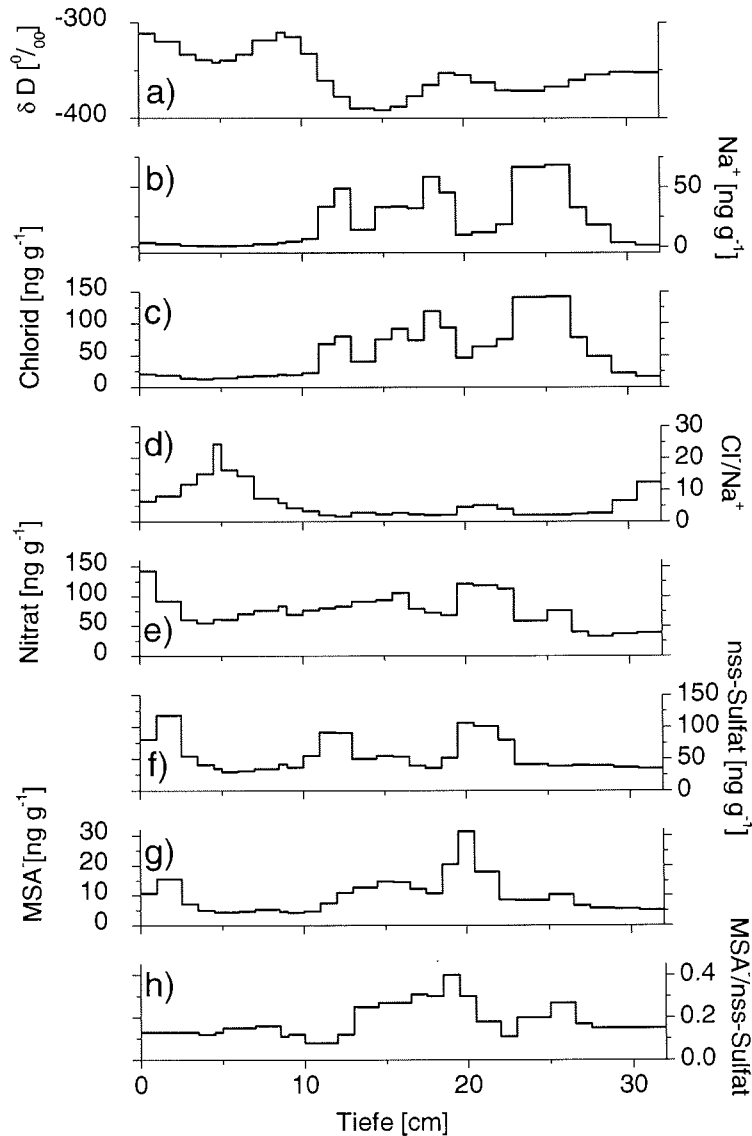


Abbildung 6-29: Schneeschicht vom 29.01.02 an der Köhnen-Station. Gezeigt sind (a) δD , (b) Natrium, (c) Chlorid (d) Cl/Na^+ -Verhältnis, (e) Nitrat, (f) nss-Sulfat (g) MSA und (h) MSA/nss-Sulfat-Verhältnis.

Dass die beobachteten Spurenstoffkonzentrationen im Schnee während des Sommers nicht die Akkumulation über ein gesamtes Jahr widerspiegelt, hat die vorhergehende Untersuchung gezeigt. Im folgenden soll nun die chemische Zusammensetzung der Oberflächen- und Neuschneeproben während des Sommers (siehe Abbildung 6-21) mit über einen längeren Zeitraum gemittelten Jahresmittelkonzentrationen im Eiskern verglichen werden. Hierfür wurde der Kern B32 an DML05 ausgewählt, und die prozentuale Zusammensetzung über 100 Jahre von 1950-1850 bestimmt. Die Anionen wurden ionenchromatographisch als Jahresmittel gemessen [Göktas *et al.*, 2002], während die

Kationen (Natrium, Ammonium und Calcium) hochaufgelöst (~10 Proben pro Jahr) mittels CFA (Continuous Flow Analysis) bestimmt wurden [Sommer *et al.*, 2000]. Daten für die Elemente Magnesium und Kalium liegen für diese Analyse nicht vor. Abbildung 6-30 zeigt die mittlere chemische Zusammensetzung des Eiskerns B32 an DML05 von 1950-1850.

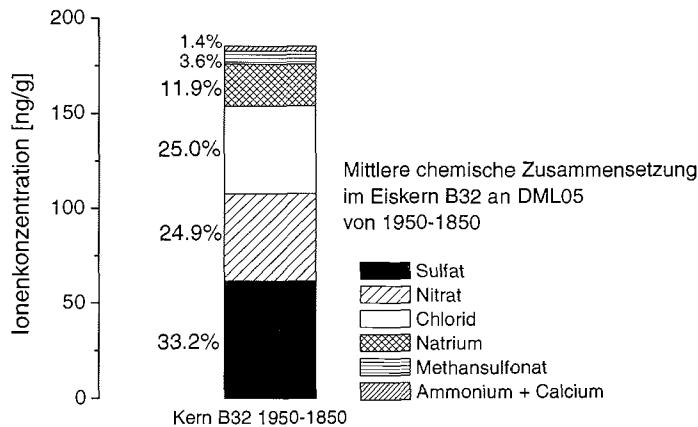


Abbildung 6-30: Mittlere chemische Zusammensetzung des Eiskerns B32 an DML05 von 1950-1850.

Sulfat ist mit ~33% Anteil am Gesamtbudget das dominierende Ion im Eiskern mit einer mittleren Konzentration von $\sim 62 \text{ ng g}^{-1}$, während im Sommer diese bei $\sim 100 \text{ ng g}^{-1}$ liegt. Das deutet darauf hin, dass während des übrigen Jahres der Sulfateintrag geringer ist. Der nss-Sulfat-Anteil am Gesamtsulfat liegt im Mittel bei 90.2% und ist damit geringer als in den Oberflächen- und Neuschneeproben (~95-99%). Konsistent zur vorhergehende Schneeschachtstudie zeigt sich, dass der Seesalzeintrag außerhalb des Sommers von großer Bedeutung für das Gesamtionenbudget ist, da Chlorid und Natrium zusammen einen relativen Anteil von ~37% ausmachen, verglichen mit ~15% in den Sommermonaten. Der prozentuale Anteil von Nitrat sinkt um ca. die Hälfte, wobei die Konzentrationen im Eiskern ($\sim 46 \text{ ng g}^{-1}$) nur etwa 25% von den sommerlichen Nitratwerten im Oberflächen- und Neuschnee ($\sim 200 \text{ ng g}^{-1}$) betragen. Dies zeigt, dass Nitrat stark von postdepositionalen Verlusten betroffen ist, wobei bereits schon nach ca. einem Jahr die Hälfte des deponierten Nitrats verloren geht. Zuzüglich der von Weller *et al.* [2003] ermittelten Nitrat-Verluste von ~29%, welche die postdepositionale Prozesse in den oberen Schneeschichten (~1 Jahr) nicht berücksichtigen, kann die verbleibende Nitratkonzentration in den Eiskernen sehr gut erklärt werden. Der prozentuale Anteil von Methansulfonat im Eiskern ist vergleichbar mit den sommerlichen Schneeproben, wobei die mittlere Eiskernkonzentration von MSA^- bei $\sim 7 \text{ ng g}^{-1}$ liegt, während man im Sommer um den Faktor von ~2 höhere schneeseitige Konzentrationen misst. Ähnlich wie für Sulfat lässt sich auch hier vermuten, dass außerhalb des Sommers der Eintrag dieser biogen gebildeten Aerosolkomponente geringer ist. Die gemachten Annahmen setzen jedoch eine über den betrachteten Zeitraum konstante Akkumulationsrate voraus. Jedoch treten die Schneefallereignisse im Untersuchungsgebiet sehr sporadisch und zufällig über das Jahr verteilt auf, wobei einige wenige Ereignisse den Großteil der Akkumulation liefern [Reijmer & Van den Broeke, 2000].

Die hier vorgestellten Ergebnisse zum Eintrag atmosphärischer Spurenstoffe stellen den Anfang der Untersuchungen des Luft-Firn-Transfers an der Kohnen-Station dar. Da sich die Studien nur auf den Südsommer beschränken, lassen sich keine allgemein gültigen Schlussfolgerungen daraus ableiten. Es hat sich gezeigt, dass auf den betrachteten kurzen Zeitskalen Zusammenhänge zwischen den Spurenstoffen in der Atmosphäre und im Schnee vorhanden jedoch nicht stark ausgeprägt sind. Eine Integration über einen größeren Zeitbereich würde gewiss hierbei zu einem besseren Verständnis der untersuchten Prozesse führen. Die große Variabilität und Komplexität der Mechanismen, welchen einen Einfluss auf die Spurenstoffkonzentration im Schnee besitzen, erfordern sicherlich weitere detailliertere Experimente und Untersuchungen zum Depositionsprozess. Dazu zählen unter anderem Studien zur saisonalen Variabilität des Aerosols und des Schneeeintrags an der Kohnen-Station. Betrachtungen zum Depositionsverhalten der Spurenstoffe z.B. mittels Gradientenmessungen bzw. Untersuchungen der Firnluft sollten fortgesetzt bzw. angefangen werden, wenn möglich mit einer höheren zeitlichen Auflösung. Das Wissen um die vertikale Verteilung des Aerosols in der Luftsäule ist essentiell zum Gesamtverständnis der Deposition.

6.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Charakterisierung des Aerosols und der Schnees in der kontinentalen Antarktis an der Kohnen-Station während des Südsommers hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung und Betrachtungen zum Depositionsprozess vorgenommen. Folgende Punkte fassen die wesentlichen Ergebnisse kurz zusammen:

- Die Aerosolgesamtmasse an der Kohnen-Station ist im Vergleich zur küstennahen Antarktis während des Sommers um den Faktor ~ 3.5 abgereichert.
- Die biogenen Schwefelverbindungen nss-Sulfat und Methansulfonat dominieren den Aerosolhaushalt während des Südsommers in der kontinentalen Antarktis mit prozentualen Massenanteilen von $\sim 70\%$ bzw. $\sim 13\%$ am Gesamtaerosol, wobei der nss-Anteil von Sulfat am Gesamtsulfat $>99\%$ ist.
- Eine hohe Azidität des Aerosols bewirkt, dass Nitrat und Chlorid vornehmlich in der Gasphase als HNO_3 (50-70%) und HCl (70-90%) vorliegen.
- Signifikante Korrelationen ($r^2 = 0.92-0.99$) zwischen den Aerosolkonzentrationen von nss-Sulfat, MSA und Natrium an der Neumayer- und Kohnen-Station werden beobachtet, wenn beide Standorte unter dem Einfluss der gleichen Großwetterlage stehen.
- Der Eintrag hoher Gehalte an biogenen Schwefelverbindungen im Bereich der Kohnen-Station konnte mittels Trajektorienuntersuchungen, entgegen bisheriger Vermutungen, auf ein Absinken kontinentaler Luftmassen aus der freien Troposphäre zurückgeführt werden.
- Die Seesalzaerosolkonzentrationen in der kontinentalen Antarktis sind während des Sommers ca. eine Größenordnung geringer als im Bereich der küstennahen Antarktis und reflektieren somit die größere Distanz zur marinen Quellregion.

Zwischen 70-85% des Chlorids werden aufgrund der hohen Azidität des Aerosols aus der partikelgebundenen Fraktion verdrängt.

- Die mittlere Gesamtnitratkonzentration im Bereich der Kohnen-Station liegt während des Sommers im Bereich zwischen $\sim 20-50 \text{ ng m}^{-3}$. Vergleiche mit anderen antarktischen Standorten sowohl in küstennahen als auch kontinentalen Regionen legen die Vermutung nahe, dass Nitrat in der antarktischen Atmosphäre homogen verteilt ist.
- Direkte Zusammenhänge zwischen korrespondierenden Spurenstoffkonzentrationen im Aerosol und Neuschnee sind schwach ausgeprägt und zeigen für Methansulfonat die stärkste Korrelation ($r^2 = 0.56$).
- Die Auswasch-Effizienzen atmosphärischer Spurenstoffe sind hochvariabel und spiegeln somit die episodische Natur der Schneefallereignisse wider. Die geringsten Scavenging-Verhältnisse weisen die biogenen Schwefelverbindungen auf ($\sim 600-700$).
- Nasse Deposition ist hauptverantwortlich für den Spurenstoffeintrag im Südsommer im Bereich der Kohnen-Station. Abschätzungen ergaben, dass zwischen 60-80% des Eintrages der untersuchten Spezies durch Schneefallereignisse gedeckt wird.
- Nitrat zeigt die stärksten postdepositionalen Verluste aus dem Schnee. Es konnte gezeigt werden, dass bereits nach einem Jahr $\sim 55\%$ des ehemals deponierten Nitrats diesen Verlusten unterlegen ist.

7 Optische Eigenschaften des Aerosols

In diesem Kapitel werden die Resultate der Bestimmungen räumlicher und zeitlicher Variabilitäten der optischen Dicke des antarktischen Aerosols präsentiert. Die Ergebnisse dieser Messungen dienen als Eingabeparameter eines Invertieralgorithmus zur Bestimmung der Größen- und Volumenverteilung des Aerosols, wobei Unterschiede in dieser Verteilung hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung des bodennahen Aerosols diskutiert werden.

7.1 Die optische Dicke des antarktischen Aerosols

Die spektrale optische Dicke des Aerosols (AOD) ist ein Maß für die Abschwächung der solaren Strahlung in der Atmosphäre, integriert über die gesamte Luftsäule. Im Hinblick auf eine bessere Charakterisierung des Aerosols, seiner Quellen und Klimawirksamkeit, hat sich die Notwendigkeit gezeigt, chemische und optische Eigenschaften des Aerosols simultan zu bestimmen. [Corbin et al., 2002; Kusmierczyk-Michulec et al., 2002; Kusmierczyk-Michulec et al., 2001; Quinn et al., 2002]. Messungen der optischen Dicke des Aerosols können nur bei Sonnenschein unter stabilen meteorologischen Bedingungen (keine Sturmaktivität oder Niederschlagsereignisse) durchgeführt werden. Aus diesem Grund konnten Parallelbestimmungen der optischen Säulendicke des Aerosols an der Kohnen- und Neumayer-Station an 13 Tagen im Zeitraum vom 13. Januar bis zum 9. Februar 2002 vorgenommen werden. Zur Interpretation der Daten stehen für die Kohnen-Station tagesaufgelöste Informationen über die chemische Zusammensetzung und die Gesamtaerosolmasse des bodennahen Aerosols zur Verfügung. Für die Neumayer-Station liegen hingegen für den Untersuchungszeitraum nur wochenaufgelöste in situ Aerosoldaten vor, so dass für diesen Standort eine Verknüpfung von optischen mit chemischen Informationen des Aerosols angesichts der geringen Datenmenge und der damit geringen zeitlichen Überlappung wenig sinnvoll erscheint und aus diesem Grund an dieser Stelle darauf verzichtet wird.

Abbildung 7-1 zeigt einen Vergleich der mittleren optischen Säulendicke des Aerosols an der Neumayer- und Kohnen-Station. Bei einer Wellenlänge von 500 nm ergibt sich für das Aerosol eine mittlere optische Dicke von 0.013 ± 0.002 an der Kohnen-Station und von 0.044 ± 0.014 an der Neumayer-Station. Die hier beobachteten Werte für die optische Dicke des Aerosols in der Antarktis zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit vergleichbaren Stationen zu Zeiten einer ungestörten Atmosphäre (z.B. keine vulkanische Aktivitäten). Für die Amundsen-Scott-Station am Südpol wurde ein mittlerer Wert für die optische Dicke des Aerosols bei 500 nm von 0.015 ± 0.006 bestimmt [Shaw, 1980]. Im Vergleich dazu liegt die mittlere optische Dicke des Aerosols bei 1000 nm für Stationen antarktischer Küstenregionen im Sommer bei 0.020 ± 0.008 [Herber, 1991], was im Rahmen der Fehlergrenzen vergleichbar mit dem während dieser Arbeit an der Neumayer-Station beobachteten mittleren Wert von 0.025 ± 0.002 bei einer Wellenlänge von 1000 nm ist.

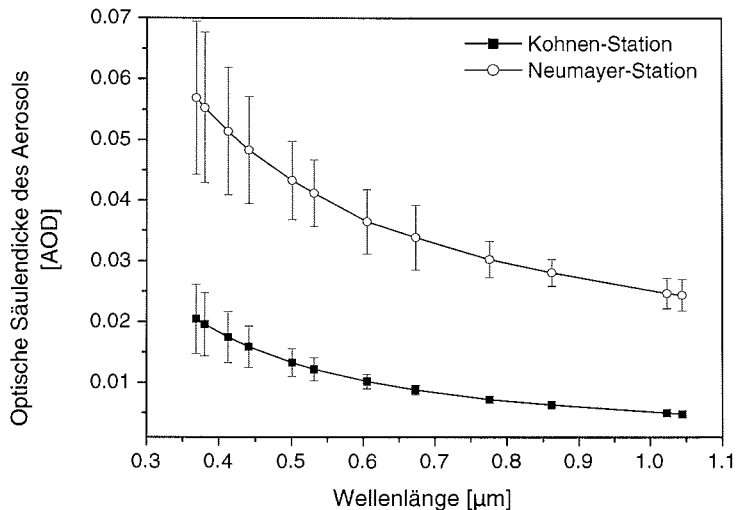


Abbildung 7-1: Vergleich der mittleren optischen Säulendicke des Aerosols an der Neumayer-Station und der Kohlen-Station (Jan./Feb. 2002). Die Fehlerbalken markieren die einfache Standardabweichung der Mittelwerte.

Die hier bei 500 nm um einen Faktor von ~ 3.4 beobachtete höhere optische Dicke des Aerosols an der Neumayer-Station ist auf eine höhere Aerosolbelastung in Bodennähe im Vergleich zur Kohlen-Station zurückzuführen. Wie bereits in Kapitel 6.1 gezeigt, ist auch die mittlere Aerosolgesamtmasse an der Neumayer-Station in einem vergleichbaren Zeitraum um den Faktor von ~ 3.5 gegenüber der Kohlen-Station erhöht. Ein Vergleich der Messungen der optischen Säulendicke des Aerosols und der Boden-aerosolmessungen beider Stationen erlaubt eine Abschätzung des Aerosolgehaltes der unteren Troposphäre. Unter der Annahme einer homogenen Aerosolverteilung in dieser Region lässt sich hieraus ableiten, dass im südhemisphärischen Sommer ca. $\sim 70\%$ der Gesamtaerosolmasse in der unteren antarktischen Troposphäre bis ~ 3000 m über NN lokalisiert ist.

Als eine wichtige Größe zur Beschreibung der optischen Eigenschaften des Aerosols wurde der Ångström-Parameter α aus den Messungen der optischen Säulendicke an der Neumayer- und Kohlen-Station abgeleitet. Der Ångström-Parameter oder -Exponent α ist ein Maß für die wellenlängenabhängige Änderung der AOD (siehe 4.5.2.2). Für den Untersuchungszeitraum ergibt sich an der Neumayer-Station ein mittlerer Ångström-Parameter von 0.74 ± 0.47 , an der Kohlen-Station wurde im gleichen Zeitraum ein Wert von 1.29 ± 0.33 ermittelt. Hierbei bedeuten höhere Werte für den Ångström-Parameter, dass die Spektren der optischen Dicke steiler verlaufen und der Anteil an Teilchen mit kleinen Radien ($r < 0.2 \mu\text{m}$) überwiegt. Für geringere Werte des Ångström-Parameters verlaufen die Spektren der optischen Dicke des Aerosols flacher, d. h. es tragen hier auch Teilchen mit größeren Radien ($r > 0.5 \mu\text{m}$) zur optischen Wirksamkeit des Aerosols bei.

Eine Auftragung der AOD bei 500 nm gegen die Aerosolgesamtmasse an der Kohlen-Station zeigt Abbildung 7-2. Eine vergleichbare Auftragung dieser Parameter für die Messungen an der Neumayer-Station ist an dieser Stelle nicht möglich, da keine hoch-

aufgelösten Aerosolmassen für diesen Zeitraum von der Neumayer-Station vorliegen. Aus Abbildung 7-2 geht hervor, dass mit einer zunehmenden bodennahen Aerosolgesamtmasse die optische Säulendicke des Aerosols bei 500 nm steigt. Der Korrelationskoeffizient r^2 beträgt hierbei 0.48 und deutet darauf hin, dass die Variabilität der optischen Säulendicke des Aerosols zur Hälfte durch die Änderung der bodennahen Gesamtaerosolmasse erklärt werden kann.

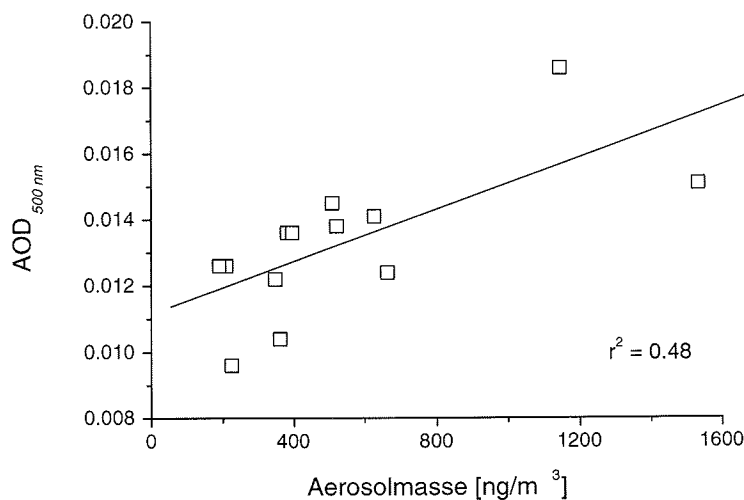


Abbildung 7-2: Korrelation der optischen Säulendicke des Aerosols bei 500 nm mit der bodennahen Aerosolgesamtmasse an der Kohnen-Station.

Eine Verbesserung der schwachen aber dennoch signifikante Korrelation zwischen der AOD und bodennahen Aerosolmessungen erhält man, wenn man die Extinktionseffizienz von Trocken-Aerosol und den Einfluss des hygroscopischen Wachstums des Aerosols auf diesen Koeffizienten berücksichtigt. Die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten b_{ext} aus den Messungen der chemischen Zusammensetzung des Aerosols erfolgt folgendermaßen [Malm et al., 1994]:

$$b_{ext} = 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \cdot f(RH) \cdot [\text{SO}_4^{2-}] + 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \cdot f(RH) \cdot [\text{MSA}^-] + 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1} \cdot f(RH) \cdot [\text{NO}_3^-] \quad \text{Gleichung 7-1}$$

Hierbei sind für alle Hauptkomponenten des Aerosols an der Kohnen-Station Nominalwerte von $3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ für die Extinktionseffizienz des Trocken-aerosols aus der Literatur übernommen worden [Malm et al., 1994]. Der Term $f(RH)$ berücksichtigt den Effekt des hygroscopischen Wachstums des Aerosols auf die Extinktionseffizienzen. Bei einer mittleren relativen Feuchte (RH) von $\sim 60\%$ an der Kohnen-Station wird von einem Wert für f von 1.7 ausgegangen [McInnes et al., 1998; Rood et al., 1987]. Unter Berücksichtigung der genannten Faktoren erhöht sich der Korrelationskoeffizient der linearen Regression bei der Auftragung der optischen Säulendicke des Aerosols bei 500 nm gegen den Extinktionskoeffizienten b_{ext} auf 0.53.

Bei der Bewertung dieser Ergebnisse sollte man berücksichtigen, dass mehrere Unsicherheitsfaktoren zum Tragen kommen, welche die Beziehung zwischen der AOD und der Aerosolmasse bzw. dem Extinktionskoeffizienten relativieren. In Abbildung 7-2 werden die Ergebnisse von Messungen mit einer unterschiedlichen zeitlichen Auflösung miteinander verglichen. Obwohl die Messungen der optischen Dicke des Aerosols Tagesmittelwerte sind, sind sie das Ergebnis diskreter, über den Tag verteilter, Messungen. Demgegenüber ist die Aerosolgesamtmasse über ~24 h gemittelt. Weiterhin ist zu bemerken, dass von der Bodenaerosolkonzentration nicht ohne weiteres auf die Gesamtsäulenkonzentration des Aerosols zu schließen ist, denn zusätzlich zum bodennahen Aerosol können andere Luftschichten Beiträge zur optischen Säulendicke des Aerosols liefern. Untersuchungen in der antarktischen Troposphäre haben gezeigt, dass die Aerosolbelastung innerhalb bzw. kurz oberhalb der Temperaturinversionsschicht am größten ist [Shaw, 1988]. Die Messungen der optischen Dicke des Aerosols hingegen beziehen sich aber auf die gesamte Atmosphäre. Hierbei hat sich gezeigt, dass unter ungestörten Bedingungen der Anteil des stratosphärischen Aerosols an der gesamtatmosphärischen optischen Dicke des Aerosols in der Antarktis ~25% ausmachen kann [Herber *et al.*, 1993; Shaw, 1980]. Als grobe Abschätzung aus dem y -Achsenabschnitt der linearen Regression und dem Mittelwert der AOD bei 500 nm geht aus Abbildung 7-2 hervor, dass in der inneren Antarktis 15-25% der optischen Dicke des Aerosols auf die Aerosolkonzentration in Bodennähe zurückzuführen ist. Die verbleibenden 50-60% der optischen Dicke des Aerosols sind demnach in dem Bereich zwischen der planetaren Grenzschicht und der Tropopause lokalisiert. Im Bereich der antarktischen Küstenregionen sollte der Anteil an der AOD, hervorgerufen durch das bodennahe Aerosol, höher als in der zentralen Antarktis sein, da sich ca. zwei Drittel der Gesamtaerosolmasse unterhalb von 3000 m befinden. Zusätzliche Informationen über die vertikale Verteilung der Aerosolmasse, der chemischen Zusammensetzung und der relativen Feuchte würden eine exaktere Interpretation der AOD's ermöglichen [Bergin *et al.*, 2000; Corbin *et al.*, 2002].

7.2 Bestimmung der Aerosolverteilung

Wie in Kapitel 4.5.2.3 bereits beschrieben, bieten Bodenmessungen der spektralen optischen Dicke die Möglichkeit, die Größen- und Volumenverteilung des Aerosols über die gesamte Luftsäule gemittelt mit Hilfe des Invertieralgorithmus des Programmsystems CIRATRA für Partikelradien zwischen ~0.08 und ~2.5 μm [Posse & von Hoyningen-Huene, 1996] zu bestimmen. Hierbei wurde der Realteil des Brechungsindex zwischen 1.37 und 1.46 gewählt, da dies der Bereich ist, in dem sich der wellenlängenabhängige Realteil des Brechungsindex der Hauptkomponenten des antarktischen Aerosols, Seesalz und Sulfat, bewegt [D'Almeida *et al.*, 1991]. Die Inversion wurde für jedes Spektrum zehnmal wiederholt, anschließend die Ergebnisse gemittelt. Die Ergebnisse der Sonnenphotometermessungen geben einen guten Überblick über die jeweiligen Verhältnisse in der gesamten Luftsäule, die für die antarktische Atmosphäre im Sommer typisch sind. Sie zeigen deutlich die Unterschiede in den optischen Aerosolparametern an beiden Standorten.

Die Abbildung 7-3a-d zeigt die mittlere Größenverteilung und die mittlere Volumenverteilung des Aerosols an der Kohlen-Station (Abbildung 7-3a und b) und der Neumayer-Station (Abbildung 7-3c und d) im Südsommer 2002. Die Größenverteilung des

Aerosols an beiden Standorten (Abbildung 7-3a und c) gleicht annähernd einer Junge-Verteilung [Junge, 1963]. Unterschiede bestehen hinsichtlich der Teilchenanzahl, wobei eine geringere Teilchenanzahl (siehe Tabelle 7-1) eine geringere optische Dicke an der Kohnen-Station verglichen mit der Neumayer-Station hervorruft (siehe Abbildung 7-1).

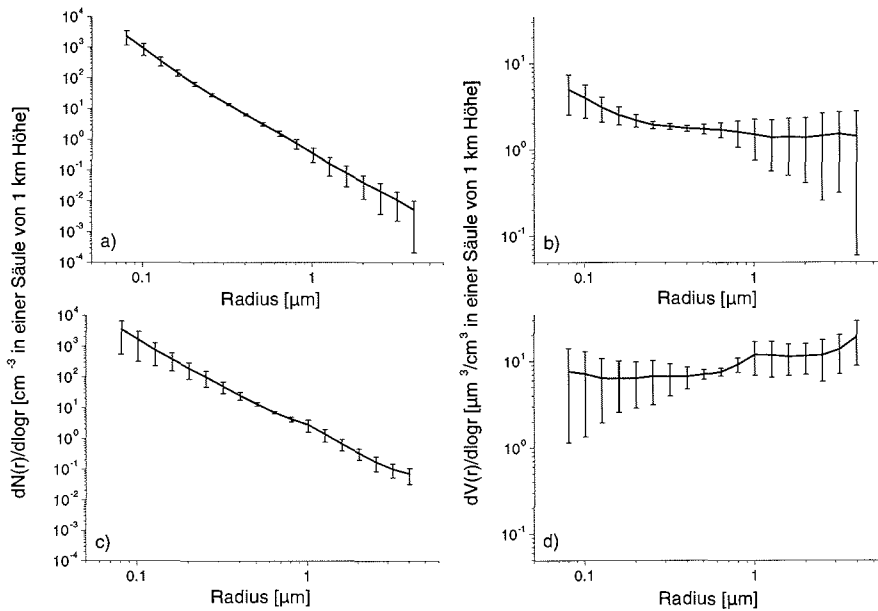


Abbildung 7-3: Mittlere Aerosol-Größenverteilung (a und c) und -Volumenverteilung (b und d) für die gesamte Luftsäule an der Kohnen-Station (obere Hälfte) und der Neumayer-Station (untere Hälfte) während des Messzeitraumes vom 13. Januar bis zum 9. Februar 2002. Die Fehlerbalken markieren die einfache Standardabweichung der Mittelwerte.

Ersetzt man die Größenverteilung durch eine Summe von n Lognormal-Verteilungen nach Gleichung 4-12, so ergeben sich die in Tabelle 7-1 zusammengefassten Moden für beide Standorte.

Tabelle 7-1: Moden der Lognormal-Verteilung für die mittlere Größenverteilung des Aerosols in der gesamten Luftsäule an der Kohnen-Station und der Neumayer-Station für den Zeitraum vom 13. Januar bis zum 9. Februar 2002. Hierbei ist r_m der Radius der Mode, σ die Breite der Verteilung, N_0 die Teilchenanzahl und V_0 das Volumen der Mode.

Standort	r_m [μm]	σ	N_0 für $dN(r)/d\log r$	V_0 für $dV(r)/d\log r$
Kohnen-Station	0.05	1.72	1067.7	1.59
	0.21	1.85	5.3	0.91
	1.61	1.24	0.008	0.13
Neumayer-Station	0.05	1.69	1772.7	3.27
	0.22	1.87	25.9	5.11
	0.93	1.44	0.2	0.91
	2.64	1.76	0.04	10.45

In der Volumenverteilung des Aerosols an der Kohnen-Station tritt neben den Teilchen mit Radien $<0.1 \mu\text{m}$ (Grenzbereich Nukleations/Akkumulations-Mode) eine zweite Mode um $\sim 0.2 \mu\text{m}$ (Akkumulation-Mode) hervor. Größere Teilchen im Bereich der Coarse-Mode ($>1 \mu\text{m}$) fehlen fast völlig. An der Neumayer-Station zeigt sich dagegen eine weitere Akkumulation-Mode bei einem Teilchenradius von $\sim 0.9 \mu\text{m}$ sowie eine Coarse-Mode bei einem Teilchenradius von $\sim 2.6 \mu\text{m}$. Allerdings sollte man sich vor Augen halten, dass die erzielten Ergebnisse der Größen- und Volumenverteilung des Aerosols nur in einem Partikelgrößenbereich von Teilchenradien von $\sim 0.08 \mu\text{m}$ bis $\sim 2.5 \mu\text{m}$ aufgrund des Wellenlängenmessbereiches des Sonnenphotometers von $\sim 370 \text{ nm}$ bis $\sim 1050 \text{ nm}$ Gültigkeit besitzen. Aussagen über die Größen- und Volumenverteilung des Aerosols in größeren und/oder kleineren Radienbereichen können nicht erzielt werden.

Die mittels des CIRATRA-Programms abgeleiteten Größen- und Volumenverteilungen des Aerosols spiegeln deutliche Unterschiede der Aerosolcharakteristik an den beiden Standorten wider. Der Anteil kleinerer Teilchen mit Radien bei $\sim 0.05 \mu\text{m}$, bei denen es sich im wesentlichen um Sulfat-Aerosole handelt, dominiert in der Luftsäule im Bereich der Kohnen-Station. Für das bodennahe Aerosol wurde, konsistent zu den hier gezeigten Ergebnissen, ein mittlerer Massenanteil des Sulfats von $\sim 70\%$ an der Gesamtmasse des Aerosols gefunden (siehe Abbildung 6-1). Im Spektrum der optischen Dicke des Aerosols reflektiert sich diese Dominanz der kleineren Teilchen mittels eines höheren Ångström-Parameters α (siehe Abbildung 7-1). Im Falle der Messungen an der Neumayer-Station wurde ein kleinerer Wert für den Ångström-Parameters α abgeleitet. Hier wirkt sich das Vorhandensein von größeren Teilchen in der Coarse-Mode (siehe Tabelle 7-1) auf das Spektrum der optischen Dicke des Aerosols aus, es wird flacher (siehe Abbildung 7-1). Angenommen wird, dass es sich bei diesen Teilchen um Seesalz-Aerosolpartikel handelt. Aus den Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung des bodennahen Aerosols an der Neumayer-Station geht hervor, dass im südhemisphärischen Sommer der prozentuale Seesalzanteil an der Gesamtaerosolmasse bei $\sim 50\%$ liegt (siehe Abbildung 5-10). Im Vergleich dazu ist das Aerosol an der Kohnen-Station an größeren Teilchen abgereichert. Sowohl in der Volumenverteilung (siehe Abbildung 7-3b) als auch in der chemischen Zusammensetzung (siehe Abbildung 6-1) ist der geringere Einfluss des Seesalzaerosols an der Kohnen-Station im Südsommer sichtbar.

Für eine quantitative Interpretation der Messungen der optischen Säulendicke des Aerosols ist es unumgänglich, Informationen über die Vertikalverteilung des Aerosols in bezug auf die Aerosolmasse und die chemische Zusammensetzung zu besitzen. Desweiteren wären Untersuchungen der Größenverteilung des bodennahen Aerosols gekoppelt mit Informationen über die chemische Zusammensetzung, wie es beispielsweise Impaktormessungen bieten [Hillamo *et al.*, 1998; Lüdke *et al.*, 1997; Lüdke *et al.*, 1999; Teinilä *et al.*, 2000], sinnvoll.

7.3 Messungen an der Kohnen-Station im Südsommer 2002

Im folgenden wird eine detailliertere Interpretation der gemessenen optischen Dicke des Aerosols an der Kohnen-Station vorgenommen. Hierzu wurden die Spektren der optischen Dicke hinsichtlich unterschiedlicher Wertebereiche für den Ångström-Parameter α gemittelt, wie in Abbildung 7-4 zu sehen ist. Zusammengefasst sind hierbei sieben

Spektren der optischen Säulendicke des Aerosols für $\alpha > 1.2$, sechs Spektren für $0.6 < \alpha < 1.2$, sowie ein Spektrum für $\alpha < 0.6$, da sich diese Messung deutlich von den übrigen unterscheidet.

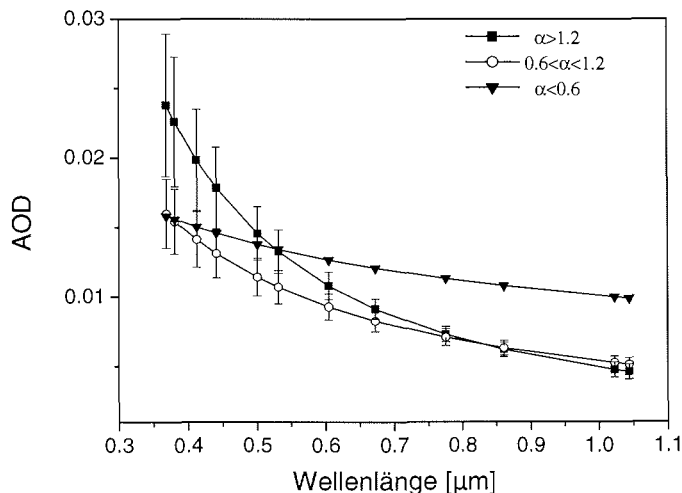


Abbildung 7-4: Mittlere AOD bei verschiedenen Werten für den Ångström-Parameter α an der Kohnen-Station. Die Fehlerbalken markieren die einfache Standardabweichung der Mittelwerte. Eine optische Dichte des Aerosols mit $\alpha < 0.6$ wurde nur in einem Fall während des Untersuchungszeitraumes an der Kohnen-Station gemessen.

Es ist zu erkennen, wie mit abnehmenden Werten des Ångström-Parameters α das Spektrum der optischen Dichte flacher wird. Wie bereits in Kapitel 7.1 beschrieben wurde, kann dies auf einen abnehmenden Einfluss kleinerer Sulfat-Aerosolpartikel und/oder einen zunehmenden Einfluss größerer Seesalz-Partikel zurückgeführt werden. Dies soll nun anhand eines Vergleiches der Teilchen- und Volumenverteilung dieser drei Kategorien des Ångström-Parameters α mit der parallel zu den Sonnenphotometermessungen bestimmten chemischen Zusammensetzung des bodennahen Aerosols weiter untersucht werden.

In Abbildung 7-5 wird die mittlere Größen- und Volumenverteilung des Aerosols für die unterschiedlichen Wertebereiche für den Ångström-Parameter gezeigt. In den Graphen a, c und e sind jeweils die Größenverteilungen, in den Graphen b, d und f jeweils die Volumenverteilungen des Aerosols für $\alpha > 1.2$, $0.6 < \alpha < 1.2$ und $\alpha < 0.6$ zu sehen. Deutlich ist auch hier zu erkennen, dass sich die Volumenverteilung des Aerosols mit abnehmenden Werten von α zugunsten größerer Teilchen ändert. Während die Fraktion der kleineren Teilchen in der Akkumulations-Mode sowohl der Teilchen- als auch der Volumenverteilung stetig abnimmt, werden die 2. und die 3. Mode der Aerosolverteilung zunehmend dominanter (siehe Tabelle 7-2). Beispielsweise erhöht sich für die Teilchenanzahl der Anteil der 2. Mode gegenüber der 1. Mode von 0.4% ($\alpha > 1.2$) über 3.3% ($0.6 < \alpha < 1.2$) auf 6.4% ($\alpha < 0.6$). Eine stärkere Dominanz der 2. und 3. Mode mit abnehmendem Ångström-Parameter α ist für die Volumenverteilung sichtbar. Während bei $\alpha > 1.2$ der Grenzbereich Nukleations/Akkumulations-Mode dominiert, tritt im Bereich $0.6 < \alpha < 1.2$ die Akkumulations-Mode und im Bereich $\alpha < 0.6$ die Coarse-Mode als Haupt-Mode der Volumenverteilung hervor (siehe Tabelle 7-2).

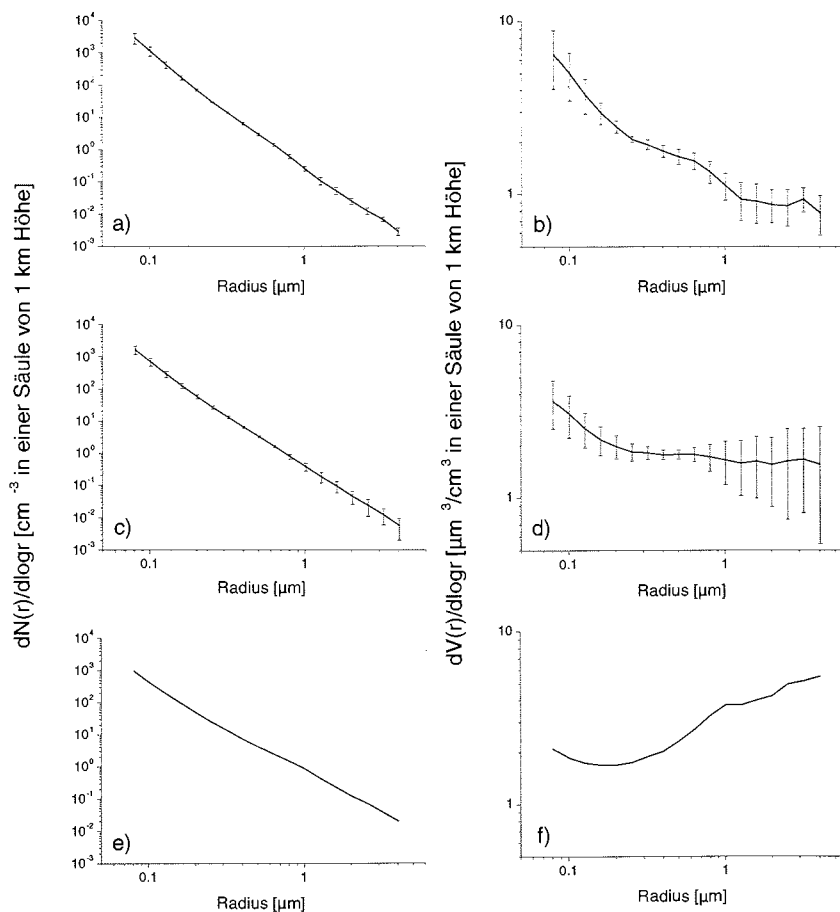


Abbildung 7-5: Mittlere Größenverteilung (linke Spalte) und Volumenverteilung (rechte Spalte) des Aerosols an der Kohlen-Station bei variierenden Ängström-Parametern (Graph a, b: $\alpha > 1.2$, Graph c, d: $0.6 < \alpha < 1.2$, Graph e, f: $\alpha < 0.6$). Die Fehlerbalken markieren die einfache Standardabweichung der Mittelwerte. Ein Ängström-Parametern $\alpha < 0.6$ konnte nur in einer Messung ermittelt werden.

Tabelle 7-2: Moden, Verteilungsbreite, Teilchenanzahl und Volumina der Lognormal-Verteilung der Aerosole an der Kohlen-Station für variierende Werte des Ängström-Parameters α .

Ängström-Parameter α	r_m [μm]	σ	N_0 für $dN(r)/d\log r$	V_0 für $dV(r)/d\log r$
$\alpha > 1.2$	0.05	1.71	1431.6	2.03
	0.20	1.83	5.4	0.75
	1.61	1.22	0.005	0.08
$0.6 < \alpha < 1.2$	0.06	1.52	529.0	0.89
	0.15	1.86	17.5	1.06
	1.04	1.66	0.06	0.62
$\alpha < 0.6$	0.06	1.72	211.6	0.51
	0.15	2.26	13.6	2.95
	1.74	1.95	0.05	5.75

Die sich für variierende Werte des Ångström-Parameters α ändernde Aerosolverteilung spiegelt sich auch in der mittleren chemischen Zusammensetzung des bodennahen Aerosols an der Kohnen-Station wider, wie in Abbildung 7-6 zu sehen ist.

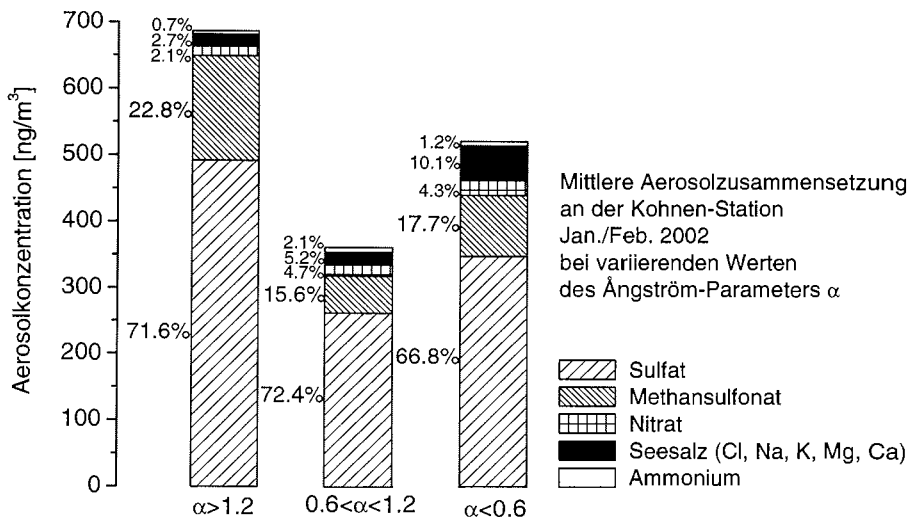


Abbildung 7-6: Mittlere chemische Zusammensetzung des Aerosols an der Kohnen-Station im Südsommer 2002 bei unterschiedlichen Werten des Ångström-Parameters α .

Im Falle der Spektren der optischen Dicke des Aerosols mit $\alpha > 1.2$ (linker Balken, Abbildung 7-6) zeigt sich, dass die Gesamtmasse des bodennahen Aerosols mit $\sim 700 \text{ ng m}^{-3}$ am größten ist. Übereinstimmend dazu wurde beobachtet, dass die gemessene optische Dicke bei 500 nm (siehe Abbildung 7-4) für diesen betrachteten Fall am größten ist. Über 94% der Masse des Aerosols sind Sulfat bzw. MSA. Der Anteil von Seesalz an der Gesamtaerosolmasse liegt unter 3%. Im Bereich des Ångström-Parameters von $0.6 < \alpha < 1.2$ (mittlerer Balken, Abbildung 7-6) weist die mittlere Aerosolmasse mit $\sim 300 \text{ ng m}^{-3}$ nur ca. die Hälfte der vorher betrachteten Spektren auf und ist damit am geringsten. Die gemessene optische Dicke bei 500 nm ist demzufolge auch am geringsten (vergleiche wiederum Abbildung 7-4). Der Anteil biogener Schwefelverbindungen sinkt auf unter 90%, dagegen steigt der Anteil an dem mit größeren Partikeln assoziierte bodennahen Seesalzaerosol sowie auch das Nitrataerosol um einen Faktor von ~ 2 . Ein weiteres Absinken des prozentualen Anteils der biogenen Schwefelverbindungen auf $\sim 85\%$, gekoppelt mit einer weiteren Zunahme des Seesalzanteils an der Gesamtaerosolmasse von $\sim 10\%$ wird beobachtet (rechter Balken, Abbildung 7-6), wenn der Ångström-Parameter $\alpha < 0.6$ ist, d.h. in diesem Falle, wenn die Coarse-Mode als Hauptmode in der Aerosolvolumenverteilung hervortritt. In diesem Fall liegt die mittlere Gesamtmasse des bodennahen Aerosols mit $\sim 525 \text{ ng m}^{-3}$ genauso wie die optische Dicke des Aerosols bei 500 nm (siehe Abbildung 7-4) zwischen den beiden vorher untersuchten Fällen. Während der Sonnenphotometer-Messung wurde allerdings ein sogenannter Halo beobachtet, welcher durch Eiskristalle in der Luft hervorgerufen wird. Insofern kann in diesem Fall keine eindeutige Interpretation der erhaltenen Aerosolverteilungen mittels der chemischen Zusammensetzung des bodennahen Aerosols stattfinden, da auch die in der Luft befindlichen Eiskristalle, sogenannter „Diamond Dust“ die

Ursache der abgeleiteten Größen- und Volumenverteilung sein kann.

Dennoch zeigt sich, dass Änderungen der bodennahen Aerosolzusammensetzung und der Gesamtmasse einen Einfluss auf die optische Säulendicke des Aerosols und der daraus gewonnenen Information über die Größen- und Volumenverteilung haben. So erhöht sich zum einen die optische Dicke des Aerosols mit Zunahme der bodennahen Gesamtaerosolmasse. Zum anderen wird mit einem sinkenden prozentualen Anteil der biogenen Schwefelfraktion in der Akkumulations-Mode gekoppelt mit einem zunehmenden Seesalzanteil in der Coarse-Mode innerhalb der bodennahen Aerosolschicht eine Abnahme des Wertes für den Ångström-Parameter α beobachtet.

7.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend zur Bestimmung der optischen Eigenschaften des Aerosols in der Antarktis mittels Sonnenphotometermessungen lässt sich folgendes sagen:

- Aus der Differenz der Messungen der optische Säulendicke des Aerosols bei 500 nm an der Neumayer- und der Kohnen-Station lässt sich ableiten, dass im südhemisphärischen Sommer ~70% des Gesamtaerosols unter ungestörten meteorologischen Bedingungen in der unteren antarktischen Troposphäre bis ~3000 m über NN lokalisiert ist.
- Eine signifikante Korrelation der AOD mit der bodennahen Aerosolgesamtmasse konnte im Falle der Messungen an der Kohnen-Station gezeigt werden. Diese erhöht sich, wenn die Extinktionseffizienz des Trocken-Aerosols sowie der Einfluss des hygroskopischen Wachstums mit berücksichtigt werden.
- Der Beitrag zur optischen Dicke des bodennahen Aerosols in der zentralen Antarktis ist mit 15-25% vergleichbar mit dem Anteil des stratosphärischen Aerosols unter ungestörten Bedingungen (d.h. keine vulkanischen Aktivitäten).
- Die für die gesamte Luftsäule erhaltenen Größen- und Volumenverteilungen des Aerosols können mit Hilfe der chemischen Zusammensetzung des bodennahen Aerosols erklärt werden. Hierbei zeigt sich, dass mit abnehmenden Werten für den Ångström-Parameter α der Anteil der biogenen Schwefelverbindungen in der Akkumulations-Mode geringer wird und der Seesalzanteil in der Coarse-Fraktion steigt.

8 Schlussbemerkungen und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Variabilitäten chemischer und physikalischer Parameter des Aerosols in der Antarktis untersucht. Hierfür wurden Messungen der chemischen Zusammensetzung bezüglich der ionischen Hauptkomponenten (Methansulfonat, Sulfat, Nitrat, Ammonium, Seesalz) und ausgewählter Spurenelemente (Aluminium, Mangan, Eisen, Selen, Rubidium, Lithium, Strontium, Vanadium, Chrom, Kobalt und Blei) des bodennahen Aerosols an der Neumayer-Station (70°39'S, 8°15'W) ganzjährig (März 1999 – Februar 2000) durchgeführt. Erstmals konnte eine Charakterisierung der ionischen Hauptkomponenten des Aerosols und Niederschlags in der zentralen Antarktis im Bereich der Kohnen-Station (75°S, 0°E) während des Südsommers (Januar/Februar 2000, 2001 und 2002) vorgenommen werden. Ebenfalls im südhemisphärischen Sommer (Januar/Februar 2002) wurden zur Bestimmung der optischen Säulendicke des Aerosols, ein Maß für den Aerosolgehalt innerhalb der gesamten Luftsäule, parallel an beiden Standorten Sonnenphotometermessungen durchgeführt und daraus die Teilchen- und Volumenverteilung des Aerosols abgeleitet.

Die Ergebnisse dieser Arbeit liefern wesentliche Erkenntnisse über die Variabilität des antarktischen Aerosols. Es bestehen signifikante Unterschiede bezüglich der chemischen Zusammensetzung und der Gesamtmasse des Aerosols zwischen der küstennahen Region im Bereich der Neumayer-Station und der kontinentalen Antarktis im Bereich der Kohnen-Station während des Südsommers. Es zeigt sich, dass ~70% des Aerosols in der unteren Troposphäre bis ~3000 m über NN lokalisiert ist. Eine um den Faktor ~3.5 höhere Aerosolbelastung in der küstennahen Antarktis lässt sich aus dem Vergleich der bodennahen Aerosolgesamtmasse und den dazu konsistenten Unterschieden in der optischen Säulendicke des Aerosols an beiden Stationen ableiten. Die AOD bei einer Wellenlänge von 500 nm beträgt an der Neumayer-Station 0.044 und an der Kohnen-Station 0.013. In der zentralen Antarktis ist der Beitrag zur optischen Säulendicke des bodennahen Aerosols mit 15-25% vergleichbar mit dem Anteil des stratosphärischen Aerosols unter ungestörten Bedingungen.

Variationen des Ångström-Parameters α , ein Maß der wellenlängenabhängigen Änderung der AOD, reflektieren Unterschiede in der Teilchenverteilung des Aerosols und damit verbunden in der chemischen Zusammensetzung. Es kann nachgewiesen werden, dass abnehmende Werte des Ångström-Parameters α auf sinkende Anteile biogener Schwefelverbindungen in der Akkumulations-Mode verbunden mit einer Zunahme des Seesalzanteils in der Coarse-Mode zurückzuführen sind. Während an der Neumayer-Station im Sommer das Seesalzaerosol mit einem Massenanteil von ~50% dominiert, zeigt sich an der Kohnen-Station, dass der Anteil der biogenen Schwefelverbindungen nss-Sulfat und Methansulfonat bei ~83% liegt. Dementsprechend liegt der Ångström-Parameter α im Mittel im küstennahen Bereich der Antarktis bei 0.74 und in der zentralen Antarktis bei 1.29.

Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich ein saisonales Verhalten des Ångström-Parameters α vermuten, da der Eintrag biogener Schwefelverbindungen im Sommer maximal ist und der Seesalzeintrag vermehrt während des südpolaren Winters stattfindet. Detailliertere Untersuchungen des Zusammenhangs zwischen der AOD und der chemischen Zusammensetzung des Aerosols bieten sich für die Neumayer-Station an,

da hier bereits seit mehreren Jahren Sonnenphotometermessungen und Aerosolbeprobungen durchgeführt werden. Könnte darüber hinaus ein Zusammenhang zwischen dem Ångström-Parameter α und dem Schwefel zu Natrium Verhältnis korrespondierender Aerosol- und Schneeproben extrahiert werden, böte sich dieses Verhältnis in polaren Eiskernen dazu an, die optische Dicke des Aerosols der Paläoatmosphäre zu rekonstruieren.

Bislang lagen wenig Informationen über den Eintrag von Spurenelementen für die küstenantarktische Region im Bereich der Neumayer-Station vor. Mit dem hier etablierten Verfahren zur Multielementbestimmung konnten erstmalig Jahresgänge mehrerer atmosphärischer Spurenelemente erhalten werden, über die bislang keine Messungen existierten. Es zeigt sich, dass Aluminium, ein Tracer für Mineralstaubeintrag, ein saisonales Verhalten mit Maximalwerten im Sommer aufweist. Dies kann auf einen effektiveren meridionalen Transport kontinentaler Luftmassen während der Sommermonate und einen geringeren Einfluss dieser Luftmassen aufgrund der Ausbildung des polaren Vortex in den Wintermonaten zurückgeführt werden. Basierend auf der mittleren Jahreskonzentration des atmosphärischen Aluminiums von $\sim 904 \text{ pg m}^{-3}$ lässt sich ein Mineralstaubeintrag an der Neumayer-Station im Jahresmittel von $\sim 11 \text{ ng m}^{-3}$ abschätzen. Die Ergebnisse zur Berechnung von Anreicherungsfaktoren ergeben, dass Erdkrustenmaterial die Quelle der Elemente Mangan Eisen und Vanadium ist. Lithium und Strontium hingegen können eindeutig dem Seesalzaerosol zugeordnet werden. Das atmosphärische Rubidium zeigt eine Saisonalität mit einem Maximum im Frühjahr und einem Winterminimum. Im Jahresmittel liegt die Aerosolkonzentration bei $\sim 10 \text{ pg m}^{-3}$. Parallelitäten des saisonalen Verhaltens dieses Spurenelements mit der atmosphärischen Ruß- und nss-Kalium-Konzentration an der Neumayer-Station lassen einen Eintrag durch Biomassenverbrennung vermuten, wobei jedoch der lineare Zusammenhang der Monatsmittel der Rubidium- und nss-Kalium-Konzentrationen nur schwach ausgeprägt ist. Atmosphärisches Selen zeigt ein ausgeprägtes saisonales Verhalten mit einem Sommermaximum. Im Jahresmittel liegt die Selenkonzentration bei $\sim 22 \text{ pg m}^{-3}$, wobei während der Sommermonate ein signifikanter Zusammenhang mit der atmosphärischen Methansulfonatkonzentration beobachtet wird. Angenommen wird, das hauptsächlich Dimethylselenid, in Analogie zum Dimethylsulfid im marinen Schwefelkreislauf, durch biogene Aktivität im Meerwasser produziert und in die Atmosphäre emittiert wird. Obwohl wenig über das atmosphärische Schicksal der Organoselenverbindungen bekannt ist, legen die Ergebnisse dieser Arbeit nahe, Selen als Tracer von biogener Produktivität in polaren Eiskernen zu prüfen. Bislang gilt Methansulfonat als guter Indikator biogener Produktivität, wobei jedoch das MSA⁻-Signal in Eiskernen postdepositionalen Effekten unterlegen ist.

Signifikante lineare Zusammenhänge zwischen den atmosphärischen Konzentrationen an der Neumayer- und der Kohnen-Station werden für Methansulfonat, nss-Sulfat sowie Natrium gefunden, wenn sich beide Standorte unter dem Einfluss der gleichen Großwetterlage befinden. Die Seesalzkonzentrationen an der Kohnen-Station sind typischerweise um ca. eine Größenordnung geringer als im Bereich der küstennahen Antarktis im vergleichbaren Zeitraum. Dies ist zurückzuführen auf eine raschere Deposition des Seesalzaerosols, da dieses hauptsächlich im größeren Partikelbereich in der Coarse-Mode auftritt. Charakteristisch für das Aerosol an der Kohnen-Station ist seine hohe Azidität, bedingt durch den erheblichen Anteil an biogenen Schwefelverbindungen. Daraus ergibt sich, dass Nitrat und Chlorid hauptsächlich in der Gasphase als HNO_3 und HCl vorliegen. Die Verdrängung des Chlorids aus dem Seesalzaerosol ist eines der

prägnantesten Eigenschaften des antarktischen Aerosols während des südpolaren Sommers, wobei sich für den Bereich der Kohnen-Station zeigt, dass 70-85% des Chlorids aus der partikelgebundenen Fraktion aufgrund dieser Verdrängung mobilisiert wird. Erhöhte Cl^-/Na^+ -Verhältnisse im Gesamtaerosol (partikelgebundene und gasförmige Fraktion) deuten darauf hin, dass diese Mobilisierung aus dem Seesalzaerosol bereits auf dem Transportweg zur Kohnen-Station stattfindet, in Verbindung mit einem bevorzugten Depositionsverlust von Seesalzaerosol. Die biogenen Schwefelverbindungen Methansulfonat und nss-Sulfat zeigen in der zentralen Antarktis grundsätzlich ein kovariantes Verhalten sowohl in der Aerosolphase als auch im deponierten Schnee, was deren gemeinsame Quelle (atmosphärische DMS-Oxidation) reflektiert und auf ähnliche Depositionsmechanismen schließen lässt. Die mittleren atmosphärischen Aerosolkonzentrationen lagen während der Untersuchungsperioden für nss-Sulfat im Bereich von $163\text{-}350\text{ ng m}^{-3}$ bzw. für MSA^- zwischen $19\text{-}74\text{ ng m}^{-3}$. Trajektorien-Analysen für das Jahr 2002 zeigen, dass hauptsächlich ein Absinken kontinentaler Luftmassen zu einem Eintrag höherer Gehalte biogener Schwefelaerosolkomponenten führt. Eine höhere OH-Radikalkonzentration verbunden mit einer geringeren Aerosolbeladung innerhalb der unteren freien Troposphäre erlaubt hier eine Akkumulation dieser oxidierten Schwefelpezies, deren Vorläufer-Substanz, DMS, sporadisch aus der marinen Grenzschicht in diese sogenannte Pufferschicht eingetragen wird.

Ein Vergleich korrespondierender Spurenstoffkonzentrationen im Aerosol und Neuschnee im Bereich der Kohnen-Station zeigt, dass der Eintrag atmosphärischer Spurenstoffe ein höchst komplexer Prozess ist, welcher basierend auf der Untersuchung von Einzelereignissen keine zufriedenstellenden Erklärungen liefert. Den stärksten Zusammenhang zwischen den Spurenstoffkonzentrationen im Aerosol und Neuschnee findet man für Methansulfonat und auch das atmosphärische $\text{MSA}^-/\text{nss-Sulfat}$ -Verhältnis wird relativ gut im Niederschlag reproduziert. Die Bestimmung der Auswasch-Effizienzen (Scavenging-Verhältnisse) spiegelt deutlich die episodische Natur der Schneefallereignisse wider. Die ermittelten Verhältnisse variieren größtenteils über zwei Größenordnungen, wobei wahrscheinlich Gasphasen-Scavenging für HCl und HNO_3 sowie Nukleations-Scavenging für die Seesalzaerosole von entscheidender Bedeutung für das Auswaschen aus der Atmosphäre sind. Die biogenen Schwefelverbindungen weisen die geringsten Auswasch-Effizienzen auf. Darüber hinaus zeigt sich, dass während des Südsommers die nasse Deposition zu 60-80% für den Eintrag der untersuchten Aerosolkomponenten aus der Atmosphäre verantwortlich ist. Während des Sommers ist Nitrat die dominierende Verbindung im antarktischen Schneebudget mit mittleren prozentualen Massenanteilen von ~43% im Neuschnee und ~56% im Oberflächenschnee. Für diese Verbindung wird ein postdepositionaler Verlust innerhalb des ersten Jahres von ~55% beobachtet. Zuzüglich der postdepositionalen Verluste von ~29%, welche Prozesse in den oberen Schneeschichten (~1 Jahr) unberücksichtigt lassen, kann die verbleibende mittlere Nitratkonzentration im Eiskern (B32) sehr gut erklärt werden.

Die Untersuchungen zum Luft-Firn-Transfer atmosphärischer Spurenstoffe zeigen deutlich die Schwierigkeiten die mit einer Interpretation dieser Prozesse, insbesondere innerhalb der untersuchten kurzen Zeitskalen, verbunden sind. Variabilitäten verschiedenster Parameter wie Aerosolkonzentration, Schneefalleintrag, -dauer und -intensität, sowie meteorologische Bedingungen beeinflussen letztendlich das im Schnee archivierte Spurenstoffsignal. Eine Integration über größere Zeitbereiche trägt sicherlich zu einem besseren Verständnis der untersuchten Prozesse bei. Einen besseren Einblick in die Saisonalität des atmosphärischen Spurenstoffeintrages an der Kohnen-Station erwar-

tet man durch die Anfang diesen Jahres gestartete automatische Aerosolbeprobung. Dieser zukünftige Datensatz könnte dann hinsichtlich der im Rahmen dieser Arbeit beobachteten Korrelation mit dem Neumayer-Aerosoldatensatz überprüft werden, um eventuell daraus eine Aerosolzeitreihe der letzten 20 Jahre für die Kohlen-Station abzuleiten.

Auch das in näherer Zukunft startende und auf Flugzeugmessungen basierende VALHALA-Projekt (*Vertical distribution of Aerosols at high Latitudes in both Hemispheres using Airborne Laboratories*) wird unter anderem mit vertikal aufgelösten Profilen der optischen Säulendicke sowie der chemischen Zusammensetzung des Aerosols sicherlich zu einem besseren Verständnis der Vertikalverteilung des Aerosols beitragen. Die Ergebnisse der Untersuchungen zu Variabilitäten im Aerosol, Neu- und Oberflächenschnee, die in dieser Arbeit erzielt wurden, zeigen, dass Informationen über die Verteilung innerhalb der Luftsäule zwingend erforderlich sind. Zum einen können sie zur Klärung der Luftmassenherkunft dienen. Zum anderen liefern vertikal aufgelöste Aerosolstudien Informationen über die Spurenstoffkonzentration in Wolkenhöhe, ein notwendiger Parameter zur Bestimmung von Depositionsmechanismen. Gekoppelte Messungen der AOD mit größenklassifizierter chemischer Analyse von Aerosolen ist für eine quantitative Interpretation der optischen Säulendicke des Aerosols und der daraus abgeleiteten Teilchenverteilung unumgänglich, wie aus den gewonnenen Erkenntnissen dieser Arbeit ersichtlich wird.

9 Literaturverzeichnis

- Abbatt, J. P. D. [1997]. Interaction of HNO₃ with water-ice surfaces at temperatures of the free troposphere. *Geophysical Research Letters* **24**(12): 1479-1482.
- Allegrini, I., F. De Santis, V. Di Palo, A. Febo, C. Perrino, M. Possanzini & A. Liberti [1987]. Annular denuder method for sampling of atmospheric pollutants. *Science of the Total Environment* **67**: 1-16.
- Allegrini, I., A. Ianniello, M. Montagnoli, R. Sparapani & C. Mazziotti Gomez de Teran [1999]. Carbon-coated annular denuders and ion chromatographic measurements for the determination of nitrogen-containing species (NO₂ and NO_y) in remote atmospheres. *Journal of Chromatography A* **846**: 265-268.
- Amouroux, D. & O. F. X. Donard [1996]. Maritime emission of selenium to the atmosphere in eastern Mediterranean seas. *Geophysical Research Letters* **23**: 1777-1780.
- Amouroux, D. & O. F. X. Donard [1997]. Evasion of selenium to the atmosphere via biomethylation process in the Gironde estuary, France. *Marine Chemistry* **58**: 173-188.
- Amouroux, D., P. S. Liss, E. Tessier, M. Hamren-Larsson & O. F. X. Donard [2001]. Role of oceans as biogenic sources of selenium. *Earth and Planetary Science Letters* **189**: 277-283.
- Anderson, T. L., R. J. Charlson, S. E. Schwartz, R. Knutti, O. Boucher, H. Rodhe & J. Heintzenberg [2003]. Climate forcing by aerosols - A hazy picture. *Science* **300**: 1103-1104.
- Andreae, M. O. [1983]. Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion-derived aerosols. *Science* **220**: 1148-1151.
- Andreae, M. O. [1990]. Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle. *Marine Chemistry* **30**: 1-29.
- Andreae, M. O. & P. J. Crutzen [1997]. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. *Science* **276**: 1052-1058.
- Ångström, A. [1961]. Techniques of determining the turbidity of the atmosphere. *Tellus* **13**: 214-223.
- Arimoto, R., A. S. Nottingham, J. Webb, C.A. Schloesslin & D. D. Davis [2001]. Non-sea salt sulfate and other aerosol constituents at the South Pole during ISCAT. *Geophysical Research Letters* **28**(19): 3645-3648.
- Artaxo, P., M. L. C. Rabello, W. Maenhaut & R. van Grieken [1992]. Trace elements and individual particle analysis of atmospheric aerosols from the Antarctic peninsula. *Tellus* **44**(B): 318-334.
- Ayers, G. P., J. P. Ivey & R. W. Gillett [1991]. Coherence between seasonal cycles of dimethyl sulphide, methanesulphonate and sulphate in marine air. *Nature* **349**: 404-406.
- Bai, H., C. Lu, K.-F. Chang & G.-C. Fang [2003]. Sources of sampling error for field measurement of nitric acid gas by a denuder system. *Atmospheric Environment* **37**: 941-947.
- Bardouki, H., B. da Rosa, N. Mihalopoulos, W.-U. Palm & C. Zetzsch [2002]. Kinetics and mechanism of the oxidation of dimethylsulfoxide (DMSO) and methanesulfinic acid (MSI) by OH radicals in aqueous medium. *Atmospheric Environment* **36**: 4627-4634.
- Barrie, L. A. [1986]. Arctic air pollution: an overview of current knowledge. *Atmospheric Environment* **20**: 643-663.

- Basile, I., F. E. Grousset, M. Revel, J. R. Petit, P. E. Biscaye & N. I. Barkov [1997]. Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. *Earth and Planetary Science Letters* **146**: 573-589.
- Bates, T. S., J. A. Calhoun & P. K. Quinn [1992a]. Variations in the methanesulfonate to sulfate molar ratio in submicrometer marine aerosol particles over the South Pacific. *Journal of Geophysical Research* **97**(D9): 9859-9865.
- Bates, T. S., B. K. Lamb, A. Guenther, J. Dignon & R. E. Stoiber [1992b]. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *Journal of Atmospheric Chemistry* **14**: 315-337.
- Becker, J. S. & H.-J. Dietze [1998]. Inorganic trace analysis by mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **53**(11): 1475-1506.
- Beine, H. J., F. Dominé, A. Ianniello, M. Nardino, I. Allegrini, K. Teinilä & R. Hillamo [2003]. Fluxes of nitrates between snow surfaces and the atmosphere in the European high Arctic. *Atmospheric Chemistry and Physics* **3**: 335-346.
- Bergin, M. H., J. L. Jaffrezo, C. I. Davidson, J. E. Dibb, S. N. Pandis, R. Hillamo, W. Maenhaut, H. D. Kuhns & T. Makela [1995]. The contribution of snow, fog and dry deposition to the summer flux of anions and cations at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research* **100**(D8): 16,275-16,288.
- Bergin, M. H., S. E. Schwartz, R. N. Halthore, J. A. Ogren & D. L. Hlavka [2000]. Comparison of aerosol optical depth inferred from surface measurements with that determined by Sun photometry for cloud-free conditions at a continental U.S. site. *Journal of Geophysical Research* **105**(D5): 6807-6816.
- Berresheim, H. [1987]. Biogenic sulphur emissions from the Subantarctic and Antarctic oceans. *Journal of Geophysical Research* **92**: 13,245-13,262.
- Berresheim, H. & F. Eisele [1998]. Sulfur chemistry in the Antarctic troposphere experiment: an overview of project SCATE. *Journal of Geophysical Research* **103**(D1): 1619-1627.
- Berresheim, H., J. W. Huey, R. P. Thorn, F. L. Eisele, D. J. Tanner & A. Jefferson [1998]. Measurements of dimethyl sulfide, dimethyl sulfoxide, dimethyl sulfone, and aerosol ions at Palmer Station, Antarctica. *Journal of Geophysical Research* **103**(D1): 1629-1637.
- Bodhaine, B. A. [1995]. Aerosol absorption measurements at Barrow, Mauna Loa and the South Pole. *Journal of Geophysical Research* **100**(D5): 8967-8975.
- Bodhaine, B. A. [1996]. Central Antarctica: Atmospheric chemical composition and atmospheric transport. in R. C. Bales (ed.), *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*. NATO ASI Series I, **43**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 145-172
- Bodhaine, B. A., N. B. Wood, E. G. Dutton & J. R. Slusser [1999]. On Rayleigh optical depth calculations. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology* **16**: 1854-1861.
- Boring, C. B., R. Al-Horr, Z. Genfa, P. Dasgupta, M. W. Martin & W. F. Smith [2002]. Field measurements of acid gases and soluble anions in atmospheric particulate matter using a parallel plate wet denuder and an altering filter-based automated analysis system. *Analytical Chemistry* **74**(6): 1256-1268.
- Boucher, O. & J. Haywood [2001]. On summing the components of radiative forcing of climate change. *Climate Dynamics* **18**: 297-302.
- Bromwich, D. H. [1988]. Snowfall in High Southern Latitudes. *Reviews of Geophysics* **26**(1): 149-168.
- Cadle, S. H., J. M. Dasch & P. A. Mulawa [1985]. Atmospheric concentrations and the deposition velocity to snow of nitric acid, sulfur dioxide and various particulate species. *Atmospheric Environment* **19**: 1819-1827.

- Carroll, B. [1999]. Microbial and geochemical aspects of selenium cycling in an estuarine system - Lake Macquarie, NSW. *University of Sydney*, Dissertation, 1-416
- Comiso, J. C. [2002]. A rapidly declining perennial sea ice cover in the Arctic. *Geophysical Research Letters* **29**(20): 1956, doi:10.1029/2002GL015650.
- Corbin, K. C., S. M. Kreidenweis & T. H. Vonder Haar [2002]. Comparison of aerosol properties derived from Sun photometer data and ground-based chemical measurements. *Geophysical Research Letters* **29**(10): 10.1029/2001GL014105.
- Cotter, E. S. N., A. E. Jones, E. W. Wolff & S. J.-B. Bauguitte [2003]. What controls photochemical NO and NO₂ production from Antarctic snow? Laboratory investigations assessing the wavelength and temperature dependence. *Journal of Geophysical Research* **108**(D4): 4147, doi:10.1029/2001JD002602.
- Cunningham, W. C. & W. H. Zoller [1981]. The chemical composition of remote area aerosols. *Journal of Aerosol Science* **12**(4): 367-384.
- Dabberdt, W. F., D. H. Lenschow, T. W. Horst, P. R. Zimmermann, S. P. Oncley & A. C. Delany [1993]. Atmosphere-surface exchange measurements. *Science* **260**: 1472-1481.
- D'Almeida, G. A., P. Koepke & E. P. Shettle [1991]. Atmospheric aerosols: Global climatology and radiative characteristics. *Hampton, Deepak Publishing*.
- Davidson, C. I., S. Santhanam, R. C. Fortmann & M. P. Olson [1985]. Atmospheric transport and deposition of trace elements onto the Greenland Ice Sheet. *Atmospheric Environment* **19**: 2065-2081.
- Davidson, C. I. [1989]. Mechanisms of wet and dry deposition of atmospheric contaminants to snow surfaces. in C. C. Langway (ed.), *The Environmental Record of Glaciers and Ice Sheets*. Dahlem Konferenzen, John Wiley & Sons, 29-51
- Davidson, C. I., J. L. Jaffrezo, B. W. Mosher, J. E. Dibb, R. D. Borys, B. A. Bodhaine, R. A. Rasmussen, C. F. Boutron, U. Görlach, H. Cachier, J. Ducret, J.-L. Colin, N. Z. Heidam, K. Kemp & R. Hillamo [1993]. Chemical constituents in the air and snow at Dye 3, Greenland - I. Seasonal variations. *Atmospheric Environment* **27A**(17/18): 2709-2722.
- Davidson, C. I., M. H. Bergin & H. D. Kuhns [1996]. The deposition of particles and gases to ice sheets. in R. C. Bales (ed.), *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*. NATO ASI Series I, **43**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 275-306
- Davis, D., G. Chen, P. Kasibhatla, A. Jefferson, D. Tanner, F. Eisele, D. Lenschow, W. Neff & H. Berresheim [1998]. DMS oxidation in the Antarctic marine boundary layer: Comparison of model simulations and field observations of DMS, DMSO, DMSO₂, H₂SO₄(g), MSA(g), and MSA(p). *Journal of Geophysical Research* **103**(D1): 1657-1678.
- Davis, D., J. B. Nowak, G. Chen, M. Buhr, R. Arimoto, A. W. Hogan, F. Eisele, R. L. Mauldin III, D. Tanner, R. Shetter, B. Lefer & P. McMurry [2001]. Unexpected high levels of NO observed at South Pole. *Geophysical Research Letters* **28**(19): 3625-3628.
- Davison, B., C. O'Dowd, C. N. Hewitt, M. H. Smith, R. M. Harrison, D. A. Peel, E. Wolff, R. Mulvaney, M. Schwikowski & U. Baltensperger [1996]. Dimethyl sulfide and its oxidation products in the atmosphere of the Atlantic and Southern Ocean. *Atmospheric Environment* **30**(10/11): 1895-1906.
- de Mora, S. J., D. J. Wylie & A. L. Dick [1997]. Methanesulfonate and non-sea salt sulphate in aerosol, snow, and ice on the East Antarctic plateau. *Antarctic Science* **9**(1): 46-55.

- Delmas, R. J. [1992]. Environmental information from ice cores. *Reviews of Geophysics* **30**(1): 1-21.
- Delmas, R. J., P. Wagon, K. Goto-Azuma, K. Kamiyama & O. Watanabe [2003]. Evidence for the loss of snow-deposited MSA to the interstitial gaseous phase in central Antarctic firn. *Tellus* **55**(B): 71-79.
- Dibb, J. E., R. W. Talbot & M. H. Bergin [1994]. Soluble acidic species in air and snow at Summit, Greenland. *Geophysical Research Letters* **21**(15): 1627-1630.
- Dibb, J. E. [1996]. Overview of field data on the deposition of aerosol-associated species to the surface snow of polar glaciers, particularly recent work in Greenland. in R. C. Bales (ed.), *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*. NATO ASI Series I, **43**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 249-274
- Dibb, J. E., R. W. Talbot, J. W. Munger, D. J. Jacobs & S.-M. Fan [1998]. Air-snow exchange of HNO₃ and NO_y at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research* **103**(D3): 3475-3486.
- Dibb, J. E., M. A. Arsenuit, M. C. Peterson & R. E. Honrath [2002]. Fast nitrogen oxide photochemistry in Summit, Greenland snow. *Atmospheric Environment* **36**: 2501-2511.
- Dick, A. L. & D. A. Peel [1985]. Trace elements in Antarctic air and snowfall. *Annals of Glaciology* **7**: 12-19.
- Dick, A. L. [1991]. Concentrations and sources of metals in the Antarctic Peninsula aerosol. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**: 1827-1836.
- Diehl, K., S. K. Mitra & H. R. Pruppacher [1995]. A laboratory study of the uptake of HNO₃ and HCl vapor by snow crystals and ice spheres at temperatures between 0 and -40 °C. *Atmospheric Environment* **29**(9): 975-981.
- Dominé, F., E. Thibert, F. Van Landeghem, E. Silvente & P. Wagon [1994]. Diffusion and solubility of HCl in ice: preliminary results. *Geophysical Research Letters* **21**(7): 601-604.
- Dominé, F. & P. B. Shepson [2002]. Air-Snow Interactions and Atmospheric Chemistry. *Science* **297**: 1506-1510.
- Ebbeler, A. [1997]. Untersuchungen zur Filtermessmethodik bei der Bestimmung der Jahresgänge chemischer Komponenten des troposphärischen Aerosols an der Neumayer-Station (Antarktis). *Westfälische-Wilhelms-Universität Münster*, Diplomarbeit, 1-102
- Ehrman, S. H., M. Schwikowski, U. Baltensperger & H. W. Gäggeler [2001]. Sampling and chemical analysis of ice crystals as a function of size. *Atmospheric Environment* **35**: 5371-5376.
- Ellis, W. G., R. Arimoto, D. L. Savoie, J. T. Merrill, R. A. Duce & J. M. Prospero [1993]. Aerosol Selenium at Bermuda and Barbados. *Journal of Geophysical Research* **98**(D7): 12,673-12,685.
- Finn, D., B. Rumburg, C. Claiborn, L. Bamesberger, W. F. Siems, J. Koenig, T. Larson & G. Norris [2001]. Sampling artifacts from the use of denuder tubes with glycerol based coatings in the measurement of atmospheric particulate matter. *Environmental Science & Technology* **35**(1): 40-44.
- Fischer, H., D. Wagenbach & J. Kipfstuhl [1998]. Sulfate and nitrate firn concentrations on the Greenland ice sheet: 1. Large-scale geographical deposition changes. *Journal of Geophysical Research* **103**(D17): 21,935-21,942.
- Ford, K. M., B. M. Campbell, P. B. Shepson, S. B. Bertman, R. E. Honrath, M. Peterson & J. E. Dibb [2002]. Studies of Peroxyacetyl nitrate (PAN) and its interaction with the snowpack at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research* **107**(D10): 10.1029/2001JD000547.

- Fröhlich, C. & G. E. Shaw [1980]. New Determination of Rayleigh-Scattering in the terrestrial Atmosphere. *Applied Optics* **19**: 1773-1775.
- Gjessing, Y. [1989]. Excess and deficit of sulfate in polar snow. *Atmospheric Environment* **23**(1): 155-160.
- Göktas, F., H. Fischer, H. Oerter, R. Weller, S. Sommer & H. Miller [2002]. A glacio-chemical characterization of the new EPICA deep-drilling site on Amundsenisen, Dronning Maud Land, Antarctica. *Annals of Glaciology* **35**: 347-354.
- Gondwe, M., M. Krol, W. Gieskes, W. Klaassen & H. de Baar [2003]. The contribution of ocean-leaving DMS to the global atmospheric burdens of DMS, MSA, SO₂ and NSS SO₄²⁻. *Global Biogeochemical Cycles* **17**(2): doi:10.1029/2002GB001937.
- Görlach, U. [1988]. Die jahreszeitliche Variation von atmosphärischem Blei, Zink und Mangan im antarktischen Küstenbereich. *Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg*, Dissertation, 1-76
- Herber, A. [1991]. Untersuchungen der optischen Eigenschaften des Aerosols in den Polargebieten. *Universität Leipzig*, Dissertation, 1-95
- Herber, A., M. Wendisch, U. Leiterer & J. Notholt [1991]. Measurements of the optical depth and retrieval of aerosol parameters in the polar regions. *Journal of Aerosol Science* **22**(Suppl.1): S415-S418.
- Herber, A., L. W. Thomason, V. F. Radionov & U. Leiterer [1993]. Comparison of trends in the tropospheric and stratospheric aerosol optical depths in the Antarctic. *Journal of Geophysical Research* **98**: 18,441-18,447.
- Herber, A., L. W. Thomason, H. Gernandt, U. Leiterer, D. Nagel, K.-H. Schulz, J. Kaptur, T. Albrecht & J. Notholt [2002]. Continuous day and night aerosol optical depth observations in the Arctic between 1991 and 1999. *Journal of Geophysical Research* **107**(D10): 10.1029/2001JD000536.
- Hillamo, R., W. Maenhaut, J. L. Jaffrezo, S. Balachandran, C. I. Davidson & V.-M. Kerminen [1993]. Size distribution of atmospheric trace elements at Dye 3, Greenland - I. Distribution characteristics and dry deposition velocities. *Atmospheric Environment* **27**(A): 2787-2802.
- Hillamo, R., I. Allegrini, R. Sparapani & V.-M. Kerminen [1998]. Mass size distributions and precursor gas concentrations of major inorganic ions in Antarctic aerosol. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **71**(3-4): 353-372.
- Hofmann, J. [2000]. Saisonalität und kurzperiodische Variabilität des Seesalz-Aerosols und des bodennahen Ozons in der Antarktis (Neumayer-Station) unter Berücksichtigung der Meereisbedeckung. *Berichte zur Polarforschung* **376**: 1-193.
- Holland, H. D. [1978]. The Chemistry of the Atmosphere and Oceans. *New York, John Wiley & Sons*.
- Honrath, R. E., M. C. Peterson, S. Guo, J. E. Dibb, P. B. Shepson & B. Campbell [1999]. Evidence of NO_x production within or upon ice particles in the Greenland snowpack. *Geophysical Research Letters* **26**(6): 695-698.
- Honrath, R. E., S. Guo, M. C. Peterson, M. P. Dziobak, J. E. Dibb & M. A. Arsenault [2000]. Photochemical production of gas phase NO_x from ice crystal NO₃. *Journal of Geophysical Research* **105**(D19): 24,183-24,190.
- Honrath, R. E., Y. Lu, M. C. Peterson, J. E. Dibb, M. A. Arsenault, N. J. Cullen & K. Steffen [2002]. Vertical fluxes of NO_x, HONO, and HNO₃ above the snowpack at Summit, Greenland. *Atmospheric Environment* **36**: 2629-2640.
- Hoppel, W. A. [1987]. Nucleation in the MSA-water vapor system. *Atmospheric Environment* **21**: 2703-2709.

- Horlick, G., S. H. Tan, M. A. Vaughan & Y. Shao [1987]. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. in D. W. Golightly (ed). *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. Weinheim, VCH-Verlag, 361-398.
- Horn, M. [2002]. Bestimmung ionischer Spurenstoffe in antarktischem Firn mittels Ionenchromatographie und ICP-MS. *Europa Fachhochschule Fresenius Idstein*, Diplomarbeit, 1-86
- Huybrechts, P., D. Steinhage, F. Wilhelms & J. Bamber [2000]. Balance velocities and measured properties of the Antarctic ice sheet from a new compilation of gridded data for modelling. *Annals of Glaciology* **30**: 52-60.
- Hynes, A. J., P. H. Wine & D. H. Semmes [1986]. Kinetics and mechanism of OH reactions with organic sulfides. *Journal of Physical Chemistry* **90**: 4148-4156.
- Ianniello, A., H. J. Beine, R. Sparapani, F. Di Bari, I. Allegrini & J. D. Fuentes [2002]. Denuder measurements of gas and aerosol species above Arctic snow surfaces at Alert 2000. *Atmospheric Environment* **36**: 5299-5309.
- IPCC [2001]. Climate Change. in (ed.), Intergovernmental Panel of Climate Change, University Press, Cambridge,
- Jacobi, H.-W., R. Weller, A. E. Jones, P. S. Anderson & O. Schrems [2000]. Peroxyacetyl nitrate (PAN) concentrations in the Antarctic troposphere measured during the photochemical experiment at Neumayer (PEAN'99). *Atmospheric Environment* **34**(29/30): 5235-5247.
- Jaffrezo, J.-L., C. I. Davidson, M. Legrand & J. E. Dibb [1994]. Sulfate and MSA in the air and snow on the Greenland Ice Sheet. *Journal of Geophysical Research* **99**(D1): 1241-1253.
- Jakubowski, N., D. Metzke & R. Brandt [2000]. Bestimmung von umweltrelevanten Elementen in Schwebstaub-Filterproben mittels ICP-MS nach optimierter Probenvorbereitung durch Mikrowellenaufschluss. 5. *Symposium Massenspektrometrische Verfahren der Element-Spurenanalyse*. Posterbeitrag
- Jefferson, A., D. J. Tanner, F. L. Eisele, D. D. Davis, G. Chen, J. Crawford, J. W. Huey, A. L. Torres & H. Berresheim [1998]. OH photochemistry and methane sulfonic acid formation in the coastal Antarctic boundary layer. *Journal of Geophysical Research* **103**(D1): 1647-1656.
- Jones, A. E. & J. D. Shanklin [1995]. Continued decline of total ozone over Halley, Antarctica, since 1985. *Nature* **376**: 409-411.
- Jones, A. E., R. Weller, A. Minikin, E. W. Wolff, W. T. Sturges, H. P. McIntyre, S. R. Leonard, O. Schrems & S. Bauguitte [1999]. Oxidized nitrogen chemistry and speciation in the Antarctic troposphere. *Journal of Geophysical Research* **104**(D17): 21,355-21,366.
- Jones, A. E., R. Weller, E. W. Wolff & H.-W. Jacobi [2000]. Speciation and rate of photochemical NO and NO₂ production in Antarctic snow. *Geophysical Research Letters* **27**(3): 345-348.
- Jones, A. E., R. Weller, P. S. Anderson, H.-W. Jacobi, E. W. Wolff, O. Schrems & H. Miller [2001]. Measurements of NO_x emissions from the Antarctic snowpack. *Geophysical Research Letters* **28**(8): 1499-1502.
- Jourdain, B. & M. Legrand [2001]. Seasonal variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, sulfur dioxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) (December 1998 to July 1999). *Journal of Geophysical Research* **106**(D13): 14,391-14,408.
- Jourdain, B. & M. Legrand [2002]. Year-round records of bulk and size-segregated aerosol composition and HCl and HNO₃ levels in the Dumont d'Urville (coastal Antarctica) atmosphere: Implications for sea-salt aerosol fractionation in the winter and summer. *Journal of Geophysical Research* **107**(D22): 4645, doi:10.1029/2002JD002471.

- Junge, C. E. [1963]. Air chemistry and radioactivity. *New York, Academic Press*.
- Junge, C. E. [1977]. Processes responsible for the trace content in precipitation. *Isotopes and Impurities in Ice and Snow*. International Association of Hydrological Sciences Publication. 118, 63-77
- Kahl, J. D., J. M. Harris & G. A. Herbert [1989]. Intercomparison of three long-range trajectory models applied to Arctic haze. *Tellus* **41(B)**: 524-536.
- Kasten, F. & A. T. Young [1989]. Revised optical air mass tables and approximation formula. *Applied Optics* **28**: 4735-4738.
- Kaufman, Y. J., D. Tanré & O. Boucher [2002]. A satellite view of aerosols in the climate system. *Nature* **419**: 215-223.
- Kerminen, V.-M., K. Teinilä & R. Hillamo [2000]. Chemistry of sea-salt particles in the summer Antarctic atmosphere. *Atmospheric Environment* **34**: 2817-2825.
- King, J. C. & P. S. Anderson [1994]. Heat and vapour fluxes and scalar roughness lengths over an Antarctic ice shelf. *Boundary Layer Meteorology* **69**: 101-121.
- King, M. D., D. M. Byrne, B. M. Herman & J. A. Reagan [1978]. Aerosol size distribution obtained by inversion of spectral optical depth measurements. *Journal of Atmospheric Science* **35**: 2153-2167.
- König-Langlo, G., J. C. King & P. Pettré [1998]. Climatology of the three coastal Antarctic stations Dumont d'Urville, Neumayer and Halley. *Journal of Geophysical Research* **103(D9)**: 10,935-10,946.
- Kottmeier, C. & B. Fay [1998]. Trajectories in the Antarctic lower troposphere. *Journal of Geophysical Research* **103(D9)**: 10,947-10,959.
- Kreutz, K. J. & P. A. Mayewski [1999]. Spatial variability of Antarctic surface snow glaciochemistry: implications for palaeoatmospheric circulation reconstructions. *Antarctic Science* **11(1)**: 105-118.
- Kriews, M. [1992]. Charakterisierung mariner Aerosole in der Deutschen Bucht sowie Prozessstudien zum Verhalten von Spurenmetallen beim Übergang Atmosphäre/Meerwasser. *Universität Hamburg*, Dissertation, 1-236
- Kusmierczyk-Michulec, J., M. Schulz, S. Ruellan, O. Krüger, E. Plate, R. Marks, G. de Leeuw & H. Cachier [2001]. Aerosol composition and related optical properties in the marine boundary layer over the Baltic Sea. *Journal of Aerosol Science* **32**: 933-955.
- Kusmierczyk-Michulec, J., G. de Leeuw & C. R. Gonzales [2002]. Empirical relationships between aerosol mass concentrations and Ångström parameter. *Geophysical Research Letters* **29(7)**: 10.1029/2001GL114128.
- Lachas, H., R. Richaud, K. E. Jarvis, A. A. Herod, D. R. Dugwell & R. Kandiyoti [1999]. Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample size. *Analyst* **124(2)**: 177-184.
- Legrand, M. & R. J. Delmas [1988]. Formation of HCl in the Antarctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **93(D6)**: 7153-7168.
- Legrand, M., C. Feniet-Saigne, E. S. Saltzman, C. Germain, N. I. Barkov & V. N. Petrov [1991]. Ice-core record of oceanic emission of dimethylsulphide during the last climate cycle. *Nature* **350**: 144-146.
- Legrand, M., C. Feniet-Saigne, E. S. Saltzman & C. German [1992]. Spatial and temporal variations of methanesulfonic acid and non sea salt sulfate in Antarctic ice. *Journal of Atmospheric Chemistry* **14**: 245-260.
- Legrand, M. [1994]. Ice core chemistry: Implications for our past atmosphere. in G. K. Moortgat (ed.), *Low-Temperature Chemistry of the Atmosphere*. NATO ASI Series I, **21**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 421-445
- Legrand, M. [1995]. Sulphur-derived species in polar ice: A review. in R. J. Delmas (ed.), *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*. NATO ASI Series I, **30**, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 91-119

- Legrand, M. & P. A. Mayewski [1997]. Glaciochemistry of polar ice cores: a review. *Reviews of Geophysics* **35**(3): 219-243.
- Legrand, M., F. Ducroz, D. Wagenbach, R. Mulvaney & J. S. Hall [1998]. Ammonium in coastal Antarctic aerosol and snow: Role of polar ocean and penguin emissions. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 11,043-11,056.
- Legrand, M. & E. C. Pasteur [1998]. Methane sulfonic acid to non-sea-salt sulfate ratio in coastal Antarctic aerosol and surface snow. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 10,991-11,006.
- Legrand, M., E. W. Wolff & D. Wagenbach [1999]. Antarctic aerosol and snowfall chemistry: implications for deep Antarctic ice-core chemistry. *Annals of Glaciology* **29**: 66-72.
- Legrand, M., J. Sciare, B. Jourdain & C. Genthon [2001]. Subdaily variations of atmospheric dimethylsulfide, dimethylsulfoxide, methanesulfonate, and non-sea-salt sulfate aerosols in the atmospheric boundary layer at Dumont d'Urville (coastal Antarctica) during summer. *Journal of Geophysical Research* **106**(D13): 14,409-14,422.
- Leiterer, U. & M. Weller [1988]. Sun photometer BAS/ABAS for atmospheric research. *WMO/TD* **222**: 21-26.
- Liljequist, G. H. & K. Cihak [1994]. Allgemeine Meteorologie. *Wiesbaden, Vieweg*.
- Linke, F. & F. Baur [1970]. Meteorologisches Taschenbuch. *Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig*.
- Lüdke, C., E. Hoffmann & J. Skole [1997]. Determination of trace-metal concentrations in size-classified atmospheric particels by ETV-ICP-MS. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **359**: 399-403.
- Lüdke, C., E. Hoffmann, J. Skole & M. Kriews [1999]. Determination of trace metals in size fractionated particels from arctic air by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **14**(11): 1685-2690.
- Lunt, D. J. & P. J. Valdes [2001]. Dust transport to Dome C, Antarctica, at the Last Glacial Maximum and present day. *Geophysical Research Letters* **28**(2): 295-298.
- Malm, W. C., J. F. Sisler, D. Huffman, R. A. Eldred & T. A. Cahill [1994]. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *Journal of Geophysical Research* **99**(D1): 1347-1370.
- Mauldin III, R. L., F. L. Eisele, D. J. Tanner, E. Kosciuch, R. Shetter, B. Lefer, S. R. Hall, J. B. Nowak, M. Buhr, G. Chen, P. Wang & D. Davis [2001]. Measurements of OH, H₂SO₄ and MSA at the South Pole during ISCAT. *Geophysical Research Letters* **28**(19): 3629-3632.
- Mayewski, P. A., W. B. Lyons, M. J. Spencer, M. S. Twickler, C. F. Buck & S. I. Whitlow [1990]. An ice core record of atmospheric response to anthropogenic sulphate and nitrate. *Nature* **346**: 554-556.
- Mazzera, D. M., D. H. Lowenthal, J. C. Chow, J. G. Watson & V. Grubisic [2001]. PM₁₀ measurements at McMurdo Station, Antarctica. *Atmospheric Environment* **35**: 1891-1902.
- McInnes, L. M., M. H. Bergin & J. A. Ogren [1998]. Apportionment of light scattering and hygroscopic growth to aerosol composition. *Geophysical Research Letters* **25**(4): 513-516.
- Milne, P. J., R. G. Zika & E. S. Saltzman [1989]. Rate of reaction of methanesulfonic acid, dimethyl sulfoxid, and dimethyl sulfone with hydroxyl radical in aqueous solution. in W. J. Cooper (ed.), *Biogenic Sulfur in the Environment*. American Chemical Society Symposium Series, **393**, ACS Washington DC, 518-528

- Minikin, A., D. Wagenbach, W. Graf & J. Kipfstuhl [1994]. Spatial and temporal variations of the snow chemistry at the central Filchner-Ronne Ice Shelf, Antarctica. *Annals of Glaciology* **20**: 283-290.
- Minikin, A. [1995]. Spurenstoff-glaziologische Untersuchungen des Filchner-Ronne-Schelfeises, Antarktis: Bestimmung der Tiefenverteilung und der Kontinentaleffekte ionischer Aerosolkomponenten. *Berichte aus der Physik, Verlag Shaker*: 1-219.
- Minikin, A., M. Legrand, J. S. Hall, D. Wagenbach, C. Kleefeld, E. W. Wolff, E. C. Pasteur & F. Ducroz [1998]. Sulfur-containing species (sulfate and methanesulfonate) in coastal Antarctic aerosol and precipitation. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 10,975-10,990.
- Mosher, B. W. & R. A. Duce [1987a]. A global atmospheric Selenium budget. *Journal of Geophysical Research* **92**(D11): 13,289-13,298.
- Mosher, B. W. & R. A. Duce [1987b]. Atmospheric Selenium: Geographical distribution and ocean to atmosphere flux in the Pacific. *Journal of Geophysical Research* **92**(D11): 13,277-13,287.
- Mulvaney, R., E. C. Pasteur, D. A. Peel, E. S. Saltzman & P.-W. Whung [1992]. The ratio of MSA to non-sea-salt sulphate in Antarctic Peninsula ice cores. *Tellus* **44**(B): 295-303.
- Mulvaney, R., D. Wagenbach & E. W. Wolff [1998]. Postdepositional change in snowpack nitrate from observation of year-round near-surface snow in coastal Antarctica. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 11,021-11,031.
- Mulvaney, R., R. Röthlisberger, E. W. Wolff, S. Sommer, J. Schwander, M. A. Hutterli & J. Jouzel [2000]. The transition from the last glacial period in inland and near-coastal Antarctica. *Geophysical Research Letters* **27**: 2673-2676.
- Munger, J. W., D. J. Jacob, S.-M. Fan & A. S. Colman [1999]. Concentrations and snow-atmosphere fluxes of reactive nitrogen at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research* **104**(D11): 13,721-13,734.
- Nagel, D. [1999]. Analyse der optischen Eigenschaften des arktischen Aerosols. *Berichte zur Polarforschung* **321**: 1-90.
- Neftel, A. [1996]. The record of gases and reactive species in ice cores, and problems of interpretation. in R. C. Bales (ed.), *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*. NATO ASI Series I, **43**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 45-69.
- Noone, D., J. Turner & R. Mulvaney [1999]. Atmospheric signals and characteristics of accumulation in Dronning Maud Land, Antarctica. *Journal of Geophysical Research* **104**(D16): 19,191-19,211.
- Oerter, H., F. Wilhelms, F. Jung-Rothenhäuser, F. Göktas, H. Miller, W. Graf & S. Sommer [2000]. Accumulation rates in Dronning Maud Land, Antarctica, as revealed by dielectric-profiling measurements of shallow firn cores. *Annals of Glaciology* **30**: 27-34.
- Parish, T. R. [1982]. Surface airflow over East Antarctica. *Monthly Weather Review* **100**: 84-90.
- Pasteur, E. C. & R. Mulvaney [2000]. Migration of methane sulphonate in Antarctic firn and ice. *Journal of Geophysical Research* **105**(D9): 11,525-11,534.
- Perrino, C., M. Concetta, T. Scianò & I. Allegrini [1999]. Use of ion chromatography for monitoring atmospheric pollution in background networks. *Journal of Chromatography A* **846**: 269-275.
- Petit, J. R., M. Briat & A. Royer [1981]. Ice age aerosol content from East Antarctic ice core samples and past wind strength. *Nature* **293**: 391-394.

- Petit, J. R., L. Mounier, J. Jouzel, Y. S. Korotkevich, V. I. Kotlyakov & C. Lorius [1990]. Paleoclimatological and chronological implications of the Vostok core dust record. *Nature* **343**: 56-58.
- Petit, J. R., J. Jouzel, D. Raynaud, N. I. Barkov, J.-M. Barnola, I. Basile, M. Bender, J. Chappellaz, D. Davis, G. Delaygue, V. M. Kotlyakov, M. Legrand, V. Y. Lipenkov, C. Lorius, L. Pépin, C. Ritz, E. S. Saltzman & M. Stievenard [1999]. Climate and atmospheric history of the past 420,000 years from the Vostok ice core, Antarctica. *Nature* **399**: 429-436.
- Polian, G. & G. Lambert [1979]. Radon daughters and sulfur output from Erebus volcano, Antarctica. *Journal of Vulcanology and Geothermal Research* **6**: 125-137.
- Possanzini, M., A. Febo & A. Liberti [1983]. New design of a high performance denuder for the sampling of atmospheric pollutants. *Atmospheric Environment* **17**: 2605-2610.
- Posse, P. & W. von Hoyningen-Huene [1996]. New method for retrieval of particle size distribution from combined data of spectral extinction and aureole scattering. *Journal of Aerosol Science* **27**(Suppl.1): S567-S568.
- Prospero, J. M., D. L. Savoie, E. S. Saltzman & R. J. Larsen [1991]. Impact of oceanic sources of biogenic sulphur on sulphate aerosol concentrations at Mawson, Antarctica. *Nature* **350**: 221-223.
- Pszenny, A. A. P., A. J. Castelle, J. N. Galloway & R. A. Duce [1989]. A Study of the Sulfur Cycle in the Antarctic Marine Boundary Layer. *Journal of Geophysical Research* **94**(D7): 9818-9830.
- Quinn, P. K., T. L. Miller, T. S. Bates, J. A. Ogren, E. Andrews & G. E. Shaw [2002]. A 3-year record of simultaneously measured aerosol chemical and optical properties at Barrow, Alaska. *Journal of Geophysical Research* **107**(D11): 10.1029/2001JD001248.
- Raes, F., R. Van Dingen, E. Vignati, J. Wilson, J.-P. Putaud, J. H. Seinfeld & P. Adams [2000]. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmospheric Environment* **34**: 4215-4240.
- Ramanathan, V., P. J. Crutzen, J. T. Kiehl & D. Rosenfeld [2001]. Aerosols, Climate, and the Hydrological Cycle. *Science* **294**: 2119-2124.
- Rankin, A. M., V. Auld & E. W. Wolff [2000]. Frost flowers as a source of fractionated sea salt aerosol in the polar regions. *Geophysical Research Letters* **27**(21): 3469-3472.
- Rankin, A. M., E. W. Wolff & S. Martin [2002]. Frost flowers: Implications for tropospheric chemistry and ice core interpretation. *Journal of Geophysical Research* **107**(D23): 4683, doi:10.1029/2002JD002492.
- Reijmer, C. H. & M. R. Van den Broeke [2000]. Moisture sources of precipitation in Western Dronning Maud Land, Antarctica. *Antarctic Science* **13**(2): 210-220.
- Reijmer, C. H. [2001]. Antarctic Meteorology - A study with Automatic Weather Stations. *University of Utrecht, Dissertation*, 1-159
- Reijmer, C. H., M. R. Van den Broeke & M. P. Scheele [2002]. Air parcel trajectories to five deep drilling locations on Antarctica, based on the ERA-15 data set. *Journal of Climate* **15**(14): 1957-1968.
- Reinhardt, H. [2002]. Entwicklung und Anwendung eines Laserablations-ICP-MS-Verfahrens zur Multielementanalyse von atmosphärischen Einträgen in Eisbohrkernen. *Berichte zur Polar- und Meeresforschung* **414**: 1-177.
- Rood, M. J., D. S. Covert & T. V. Larson [1987]. Hygroscopic properties of atmospheric aerosol in Riverside, California. *Tellus* **39**(B): 383-397.

- Röthlisberger, R., M. A. Hutterli, S. Sommer, E. W. Wolff & R. Mulvaney [2000]. Factors controlling nitrate in ice cores: Evidence from the Dome C deep ice core. *Journal of Geophysical Research* **105**(D16): 20,565-20,572.
- Röthlisberger, R., M. A. Hutterli, E. W. Wolff, R. Mulvaney, H. Fischer, M. Bigler, K. Goto-Azuma, M. E. Hansson, U. Ruth, M.-L. Siggaard-Andersen & J. P. Steffensen [2002a]. Nitrate in Greenland and Antarctic ice cores: a detailed description of post-depositional processes. *Annals of Glaciology* **35**: 209-216.
- Röthlisberger, R., R. Mulvaney, E. W. Wolff, M. A. Hutterli, M. Bigler, S. Sommer & J. Jouzel [2002b]. Dust and sea salt variability in central East Antarctica (Dome C) over the last 45 kyrs and its implications for southern high-latitude climate. *Geophysical Research Letters* **29**(20): 1963, doi:10.1029/2002GL015186.
- Rothrock, D. A., Y. Yu & G. A. Maykut [1999]. Thinning of the Arctic sea-ice cover. *Geophysical Research Letters* **26**(23): 3469-3472.
- Saltzman, E. S., D. L. Savoie, R. G. Zika & J. M. Prospero [1983]. Methane sulfonic acid in the marine atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **88**: 10,897-10,902.
- Saltzman, E. S., D. L. Savoie, J. M. Prospero & R. G. Zika [1985]. Atmospheric methanesulfonic acid and non-sea-salt sulfate at Fanning and American Samoa. *Geophysical Research Letters* **12**: 437-440.
- Saltzman, E. S., D. L. Savoie, J. M. Prospero & R. G. Zika [1986]. Methanesulfonic Acid and Non-Sea-Salt Sulfate in Pacific Air: Regional and Seasonal Variations. *Journal of Atmospheric Chemistry* **4**: 227-240.
- Savoie, D. L., J. M. Prospero, R. J. Larsen & E. S. Saltzman [1992]. Nitrogen and Sulfur species in aerosols at Mawson, Antarctica, and their relationship to natural radionuclides. *Journal of Atmospheric Chemistry* **14**: 181-204.
- Savoie, D. L., J. M. Prospero, R. J. Larsen, F. Huang, M. A. Izaguirre, T. Huang, T. H. Snowdon, L. Custals & C. G. Sanderson [1993]. Nitrogen and Sulfur Species in Antarctic Aerosols at Mawson, Palmer Station, and Marsh (King George Island). *Journal of Atmospheric Chemistry* **17**: 95-122.
- Savoie, D. L., J. M. Prospero, R. Arimoto & R. A. Duce [1994]. Non-sea-salt sulfate and methanesulfonate at American Samoa. *Journal of Geophysical Research* **99**(D2): 3587-3596.
- Schwander, J., J. Jouzel, C. U. Hammer, J. R. Petit, R. Udisti & E. Wolff [2001]. A tentative chronology for the EPICA Dome Concordia ice core. *Geophysical Research Letters* **28**(22): 4243-4246.
- Schwerdtfeger, W. [1984]. Weather and Climate of the Antarctic. *Amsterdam, Elsevier*.
- Seinfeld, J. H. & S. N. Pandis [1998]. Atmospheric Chemistry and Physics - From Air Pollution to Climate Change. *New York, John Wiley & Sons, Inc.*
- Shaw, G. E. [1976]. Error analysis of multi-wavelength sunphotometry. *Pure and Applied Geophysics* **114**: 1-14.
- Shaw, G. E. [1979]. Considerations on the origin and properties of the Antarctic aerosol. *Reviews of Geophysics and Space Physics* **17**(8): 1983-1998.
- Shaw, G. E. [1980]. Optical, chemical and physical properties of aerosol over the Antarctic ice sheet. *Atmospheric Environment* **14**: 911-921.
- Shaw, G. E. [1988]. Antarctic Aerosols: A Review. *Reviews of Geophysics* **26**(1): 89-112.
- Silvente, E. & M. Legrand [1995]. A preliminary study of the air-snow relationship for nitric acid in Greenland. in R. J. Delmas (ed.), *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*. NATO ASI Series I, **30**, Springer Verlag Berlin Heidelberg New York, 225-240

- Simó, R. & J. Dachs [2002]. Global ocean emission of dimethylsulfide predicted from biogeophysical data. *Global Biogeochemical Cycles* **16**(4): doi:10.29/2001GB001829.
- Smith, F. E. & E. A. Arsenault [1996]. Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry. *Talanta* **43**(8): 1207-1268.
- Sommer, S., D. Wagenbach, R. Mulvaney & H. Fischer [2000]. Glacio-chemical study spanning the past 2 kyr on three ice cores from Dronning Maud Land, Antarctica 2. Seasonally resolved chemical records. *Journal of Geophysical Research* **105**(D24): 29,423-29,433.
- Steinhage, D. [2001]. Beiträge aus geophysikalischen Messungen in Dronning Maud Land, Antarktis, zur Auffindung eines optimalen Bohrpunktes für eine Eiskern-tiefbohrung. *Berichte zur Polar- und Meeresforschung* **384**: 1-91.
- Stocker, T. F. [2000]. Past and future reorganizations in the climate system. *Quaternary Science Reviews* **19**(1-5): 301-319.
- Stohl, A., G. Wotawa, P. Siebert & H. Kromp-Kolb [1995]. Interpolation errors in wind fields as a function of spatial and temporal resolution and their impact on different types of kinematic trajectories. *Journal of Applied Meteorology* **34**: 2149-2165.
- Stohl, A. [1998]. Computation, accuracy and applications of trajectories - A review and bibliography. *Atmospheric Environment* **32**(6): 947-966.
- Stohl, A., L. Haimberger, M. P. Scheele & H. Wernli [2001]. An intercomparison of results from three trajectory models. *Meteorological Applications* **8**: 127-135.
- Swami, K., C. D. Judd, J. Orsine, K. X. Yang & L. Husain [2001]. Microwave assisted digestion of atmospheric aerosol samples followed by inductively coupled plasma mass spectrometry determination of trace elements. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **369**: 63-70.
- Tabacco, I. E., A. Passerini, F. Corbelli & M. Gorman [1998]. Determination of the surface and bed topography at Dome C, East Antarctica. *Journal of Glaciology* **44**(146): 185-191.
- Teillet, P. M. [1990]. Rayleigh optical depth comparisons from various sources. *Applied Optics* **29**: 1897-1900.
- Teinilä, K., V.-M. Kerminen & R. Hillamo [2000]. A study of size-segregated aerosol chemistry in the Antarctic atmosphere. *Journal of Geophysical Research* **105**(D3): 3893-3904.
- Tuncel, G., N. K. Aras & W. H. Zoller [1989]. Temporal variations and sources of elements in the South polar atmosphere 1. Nonenriched and moderately enriched elements. *Journal of Geophysical Research* **94**(D10): 13,025-13,038.
- Twomey, S. [1977]. Introduction to the mathematics of inversion in remote sensing and indirect measurements. *New York, Elsevier Science Publishing*.
- Van Grieken, E., T. B. Johansson & J. W. Winchester [1974]. Trace metal fractionation effects between sea water and aerosol from bubble bursting. *Journal de Recherches Atmosphériques* **8**: 611-621.
- Van Loon, H. [1972]. Pressure in the southern hemisphere. *American Meteorological Society, Meteorological Monographs* **13**(35): 59-86.
- von Hoyningen-Huene, W. & P. Posse [1997]. Nonsphericity of aerosol particles and their contribution to radiative forcing. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **57**(5): 651-668.
- Wagenbach, D., U. Görlach, K. Moser & K. O. Münnich [1988]. Coastal Antarctic aerosol: the seasonal pattern of its chemical composition and radionuclide content. *Tellus* **40**(B): 426-436.

- Wagenbach, D. [1996]. Coastal Antarctica: Atmospheric chemical composition and atmospheric transport. in R. C. Bales (ed.), *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*. NATO ASI Series I, **43**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 173-199
- Wagenbach, D., F. Ducroz, R. Mulvaney, L. Keck, A. Minikin, M. Legrand, J. S. Hall & E. W. Wolff [1998a]. Sea-salt aerosol in coastal Antarctic regions. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 10,961-10,974.
- Wagenbach, D., M. Legrand, H. Fischer, F. Pichlmayer & E. W. Wolff [1998b]. Atmospheric near-surface nitrate at coastal Antarctic sites. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 11,007-11,020.
- Wagnon, P., R. J. Delmas & M. Legrand [1999]. Loss of volatile acid species from upper firn layers at Vostok, Antarctica. *Journal of Geophysical Research* **104**(D3): 3423-3431.
- Wedepohl, K. H. [1995]. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(7): 1217-1232.
- Weiss, H. V., M. Koide & E. D. Goldberg [1971]. Selenium and Sulfur in a Greenland Ice Sheet: Relation to Fossil Fuel Combustion. *Science* **172**: 261-263.
- Weiß, J. [1991]. Ionenchromatographie. *Weinheim, VCH-Verlag*.
- Weller, R., A. E. Jones, A. Wille, H.-W. Jacobi, H. P. McIntyre, W. T. Sturges, M. Huke & D. Wagenbach [2002]. Seasonality of reactive nitrogen oxides (NO_x) at Neumayer Station, Antarctica. *Journal of Geophysical Research* **107**(D23): 4673, doi:10.1029/2002JD002495.
- Weller, R., F. Göktaş, H. Fischer, H. Oerter, C. Piel & H. Miller [2003]. Post depositional losses of methane sulfonate, nitrate, and chloride at the EPICA deep-drilling site in Dronning Maud Land, Antarctica. *in prep*.
- Whitby, K. T. & B. Cantrell [1976]. Fine Particles. *International Conference on Environmental Sensing and Assessment, Las Vegas, NV, Institute of Electrical and Electronic Engineers*.
- Wolff, E. W. [1995]. Nitrate in polar ice. in R. J. Delmas (ed.), *Ice Core Studies of Global Biogeochemical Cycles*. NATO ASI Series I, **30**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 195-224
- Wolff, E. W. [1996]. The record of aerosol deposited species in ice cores, and problems of interpretation. in R. C. Bales (ed.), *Chemical exchange between the atmosphere and polar snow*. NATO ASI Series I, **43**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1-17
- Wolff, E. W. & H. Cachier [1998]. Concentrations and seasonal cycle of black carbon in aerosol at a coastal Antarctic station. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 11,033-11,041.
- Wolff, E. W., J. S. Hall, R. Mulvaney, E. C. Pasteur, D. Wagenbach & M. Legrand [1998a]. Relationship between chemistry of air, fresh snow and firn cores for aerosol species in coastal Antarctica. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 11,057-11,070.
- Wolff, E. W., M. Legrand & D. Wagenbach [1998b]. Coastal Antarctic aerosol and snowfall chemistry. *Journal of Geophysical Research* **103**(D9): 10,927-10,943.
- Wolff, E. W., I. Basile, J. R. Petit & J. Schwander [1999]. Comparison of Holocene electrical records from Dome C and Vostok. *Annals of Glaciology* **29**: 89-93.
- Wolff, E. W., A. E. Jones, T. J. Martin & T. C. Grenfell [2002a]. Modelling photochemical NO_x production and nitrate loss in the upper snowpack of Antarctica. *Geophysical Research Letters* **29**(20): 1944, doi:10.1029/2002 GL015823.
- Wolff, E. W., EPICA Dome C 2001-02 science & drilling teams [2002b]. Extending the ice core record beyond half a million years. *EOS* **83**(45).

- Yang, K. X., K. Swami & L. Husain [2002]. Determination of trace metals in atmospheric aerosols with a heavy matrix of cellulose by microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B* **57**(1): 73-84.
- Yin, F., D. Grosjean & J. H. Seinfeld [1990]. Photooxidation of Dimethyl Sulfide and Dimethyl Disulfide. I: Mechanism Development. *Journal of Atmospheric Chemistry* **11**: 309-364.

10 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1: Karte der Nord- und Südhemisphäre vom 90. bis 30. Breitengrad.....	1
Abbildung 1-2: Karte ausgewählter Forschungsstationen und Tiefbohrlokationen in der Antarktis.	3
Abbildung 2-1: Idealisertes Schema der Partikelgrößenklassen, Quellen, Partikelbildung und Entfernungsmechanismen des atmosphärischen Aerosols	10
Abbildung 2-2: Mechanismen der Trockendeposition von Partikeln.....	11
Abbildung 2-3: Einflussfaktoren zum Strahlungsantrieb und deren Unsicherheiten.....	13
Abbildung 3-1: Die geographische Lage der deutschen Forschungsstationen Neumayer und Kohnen	15
Abbildung 3-2: Das Spurenstoffobservatorium der Neumayer-Station.	16
Abbildung 3-3: Die Aerosolprobenahmestelle im Reinluftsektor der Kohnen-Station .	17
Abbildung 3-4: Häufigkeitsverteilung der Windrichtung für AWS9.....	18
Abbildung 3-5: 5-Tage-Rückwärtstrajektorien für AWS9 (DML05)	20
Abbildung 3-6: Mittlere 5-Tages-Rückwärtstrajektorien für AWS9 mit und ohne Schneefall bei der Ankunft	21
Abbildung 3-7: Mittlere vertikale Druckänderung der an AWS9 ankommenden Trajektorien als Funktion der Zeit	22
Abbildung 4-1: Low-Volume Aerosolsammler ISAP® 1050.....	25
Abbildung 4-2: Sammeltechnik für Neuschneeprobe; Oberflächenschneebeprobung.	29
Abbildung 4-3: Beispielchromatogramm für den Anionstandard 1	30
Abbildung 4-4: Beispielchromatogramm für den Kationstandard 1	31
Abbildung 4-5: Genauigkeit der IC-Messungen	32
Abbildung 4-6: Wiederfindungsraten [%] vom SRM NIST 1648 mittels ICP-MS.	37
Abbildung 4-7: Korrelationen der Aerosolkonzentrationen für die Bestimmung durch ICP-MS und IC Analyse.....	38
Abbildung 4-8: Zeitliche Variabilität der untersuchten Seesalzkomponenten.....	39
Abbildung 4-9: Optisches Prinzip des Sonnenphotometers.	41
Abbildung 4-10: Das Sonnenphotometer vom Typ SP2H an der Kohnen-Station.	42
Abbildung 4-11: Ausgabekurve des Invertieralgorithmus CIRATRA.....	45
Abbildung 5-1: Monatsmittel für a) MSA ⁻ , b) nss-Sulfat und c) MSA ⁻ /nss-Sulfat-Verhältnis an der Neumayer-Station.	47
Abbildung 5-2: Karte der globalen biogenen Aktivität anhand des Chlorophyll-a-Gehaltes im Ozean.....	49
Abbildung 5-3: a) Selenkonzentration, b) Jahresgang für MSA ⁻ und nss-Sulfat; c) Korrelation von Selen mit Methansulfonat, d) Jahresgang des Se/S-Verhältnisses	51
Abbildung 5-4: Monatsmittel für Nitrat an der Neumayer-Station.	53
Abbildung 5-5: Monatsmittel für a) Chlorid, b) Natrium, c) Kalium, d) Magnesium und e) Calcium an der Neumayer-Station	54
Abbildung 5-6: Jahresgang des Cl/Na ⁺ -Verhältnisses an der Neumayer-Station	55
Abbildung 5-7: Monatsmittel für Ammonium an der Neumayer-Station	56
Abbildung 5-8: Jahresgang ausgewählter Spurenelemente an der Neumayer-Station für das Jahr 1999/2000	57
Abbildung 5-9: Anreicherungs-faktoren ausgewählter Spurenelemente an der Neumayer-Station gegenüber a) Erdkruste und b) Meerwasser.....	61
Abbildung 5-10: Mittlere Aerosolzusammensetzung an der Neumayer-Station.....	64
Abbildung 6-1: Mittlere Aerosolzusammensetzung an der Kohnen-Station.....	65

Abbildung 6-2: Aerosolkonzentrationen an der Kohnen- und Neumayer-Station für Methansulfonat (a) und nss-Sulfat (c), sowie Korrelationen der Wochenmittelwerte der Neumayer- und Kohnen-Daten für Methansulfonat (b) und nss-Sulfat (d)	67
Abbildung 6-3: Fortsetzung. Wie Abbildung 6-2 nur für Natrium.	68
Abbildung 6-4: Fortsetzung. Wie Abbildung 6-2 nur für Nitrat und Chlorid.	69
Abbildung 6-5: Windgeschwindigkeit (a), Temperatur (c) und Druck (e) an der Neumayer- Kohnen-Station.....	71
Abbildung 6-6: Bodenwetterkarten (12-Stunden Vorhersage) für den 24. Januar 2000	73
Abbildung 6-7: Bodennahe 5-Tages-Rückwärtstrajektorien für die Neumayer- und Kohnen-Station für den Zeitraum vom 24. bis zum 31. Januar 2000.....	73
Abbildung 6-8: Bodenwetterkarte (12-Stunden Vorhersage) für den 5. Februar 2000..	74
Abbildung 6-9: Bodennahe 5-Tages-Rückwärtstrajektorien für die Neumayer- und Kohnen-Station für den Zeitraum vom 1. bis zum 7. Februar 2000.....	74
Abbildung 6-10: Zeitliche Konzentrationsverläufe von nss-Sulfat, MSA ⁻ sowie das MSA ⁻ /nss-Sulfat-Verhältnis für 2000 (a), 2001 (b) und 2002 (c) an der Kohnen-Station.....	76
Abbildung 6-11: Auftragung der Aerosolkonzentrationen von nss-Sulfat gegen MSA ⁻ .	78
Abbildung 6-12: Satellitenbild vom 11. Januar 2002.....	79
Abbildung 6-13: Meteorologische Parameter im Vergleich zu den zeitlichen Konzentrationsverläufen der biogenen Schwefelaerosolkomponenten an der Kohnen-Station.....	80
Abbildung 6-14: 5-Tages-Rückwärtstrajektorie für den 10. Januar (a) und den 14. Januar an der Kohnen-Station.....	81
Abbildung 6-15: Mittlere vertikale Druckänderung der an der Kohnen-Station ankommenden Trajektorien als Funktion der Zeit	82
Abbildung 6-16: Positionen der Trajektorien 5 Tage vor Ankunft an der Kohnen-Station für hohe Konzentrationen an biogenen Schwefelaerosolen	83
Abbildung 6-17: Positionen der Trajektorien 5 Tage vor Ankunft an der Kohnen-Station für niedrige Konzentrationen an biogenen Schwefelaerosolen	83
Abbildung 6-18: Anteil an Methansulfonsäure am Gesamtmethansulfonat.	85
Abbildung 6-19: Zeitliche Konzentrationsverläufe von Natrium, Chlorid sowie das Cl ⁻ /Na ⁺ Verhältnis für 2000 (a), 2001 (b) und 2002 (c) an der Kohnen-Station.....	88
Abbildung 6-20: Zeitliche Konzentrationsverläufe von Gesamtnitrat, partikelgebundenem Nitrat (p-NO ₃ ⁻) sowie HNO ₃ für 2000 (a), 2001 (b) und 2002 (c) an der Kohnen-Station.....	90
Abbildung 6-21: Mittlerer Ionengehalt und prozentuale Zusammensetzung der Oberflächen- und Neuschneeproben an der Kohnen-Station.	91
Abbildung 6-22: Zeitliche Konzentrationsverläufe für nss-Sulfat, MSA ⁻ und das MSA ⁻ /nss-Sulfat-Verhältnis im Oberflächen- und Neuschnee.	93
Abbildung 6-23: Ionenkonzentrationen in Oberflächen- und Neuschneeproben von nss-Sulfat und MSA ⁻	94
Abbildung 6-24: Korrelation von Methansulfonat und des MSA ⁻ /nss-Sulfat-Verhältnisses in korrespondierenden Neuschnee- und Aerosolproben.....	95
Abbildung 6-25: Zeitliche Konzentrationsverläufe für Natrium, Chlorid und das Cl ⁻ /Na ⁺ -Verhältnis im Oberflächen- und Neuschnee.	97
Abbildung 6-26: Zeitliche Konzentrationsverläufe für Nitrat im Oberflächen- und Neuschnee.....	98
Abbildung 6-27: Korrelation von Nitrat in korrespondierenden Neuschnee- und Aerosolproben	99
Abbildung 6-28: Scavenging-Verhältnisse der Aerosolkomponenten.	101

Abbildung 6-29: Schneeschnitt vom 29.01.02 an der Kohlen-Station.....	107
Abbildung 6-30: Mittlere chemische Zusammensetzung des Eiskerns B32 an DML05 von 1950-1850.....	108
Abbildung 7-1: Mittlere optische Säulendicke des Aerosols an der Neumayer- und der Kohlen-Station.....	112
Abbildung 7-2: Korrelation der optischen Säulendicke des Aerosols mit der bodennahen Aerosolgesamtmasse an der Kohlen-Station.....	113
Abbildung 7-3: Mittlere Aerosol-Größenverteilung und –Volumenverteilung an der Kohlen- und der Neumayer-Station.....	115
Abbildung 7-4: Mittlere AOD bei verschiedenen Werten für den Ångström-Parameter α an der Kohlen-Station.....	117
Abbildung 7-5: Mittlere Größenverteilung und Volumenverteilung des Aerosols an der Kohlen-Station bei variierenden Ångström-Parametern.....	118
Abbildung 7-6: Mittlere chemische Zusammensetzung des Aerosols an der Kohlen- Station bei unterschiedlichen Werten des Ångström-Parameters α	119

11 Tabellenverzeichnis

Tabelle 4-1: Zusammenstellung des Datenmaterials.....	23
Tabelle 4-2: Übersicht über die IC-Systeme.	30
Tabelle 4-3: Mittlere Natriumverhältnisse im Vergleich mit der mittleren Meerwasserzusammensetzung.....	40
Tabelle 4-4: Parameter der verwendeten Sonnenphotometer.....	42
Tabelle 5-1: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen von Spurenelementen in der Antarktis.	59
Tabelle 6-1: Chemische Zusammensetzung des Aerosols an der Kohnen-Station während des südhemisphärischen Sommers.....	66
Tabelle 6-2: Aerosolkonzentrationen der biogenen Schwefelverbindungen an der Kohnen-Station.....	75
Tabelle 6-3: Methansulfonsäure im antarktischen Aerosol.....	85
Tabelle 6-4: Aerosolkonzentrationen von Cl ⁻ und Na ⁺ an der Kohnen-Station.	87
Tabelle 6-5: Atmosphärisches Nitrat an der Kohnen-Station.....	89
Tabelle 6-6: Mittlere Ionenkonzentration im Oberflächen- und Neuschnee an der Kohnen-Station.....	92
Tabelle 6-7: Scavenging-Verhältnisse der Aerosolspezies an der Kohnen-Station	102
Tabelle 6-8: Depositionsgeschwindigkeiten und Stoffflüsse für die Trockendeposition von Methansulfonat und Sulfat an der Kohnen-Station.	103
Tabelle 6-9: Stoffflüsse ausgewählter Aerosolkomponenten während der nassen Deposition an der Kohnen-Station	104
Tabelle 7-1: Moden der Größenverteilung des Aerosols an der Kohnen und der Neumayer-Station.....	115
Tabelle 7-2: Moden, Verteilungsbreite, Teilchenanzahl und Volumina der Lognormal-Verteilung der Aerosole an der Kohnen-Station für variierende Werte des Ångström-Parameters α	118

Danksagung

Viele Menschen haben auf sehr unterschiedliche Weise einen Beitrag zum Zustandekommen dieser Arbeit geleistet. Mir ist es daher sehr wichtig, mich bei meinen Freunden, meiner Familie und meinen Kollegen vom AWI für ihre Unterstützung, Hilfsbereitschaft oder einfach auch nur ihr Dasein zu bedanken.

Zuerst danke ich Prof. Dr. Otto Schrems für die Begutachtung dieser Arbeit und seine Unterstützung im Laufe der letzten Jahre.

Prof. Dr. Justus Notholt bin ich sehr dankbar für die Begutachtung und seine bereitwillige Übernahme des Koreferates.

Dr. Rolf Weller gebührt ein besonderer Dank für seine stets kompetente und motivierende Unterstützung, für die intensiven Diskussionen und sachdienlichen Hinweise, die zum Gelingen dieser Arbeit einen wesentlichen Beitrag lieferten. Nicht unerwähnt sollte auch sein moralischer Beistand bleiben, denn schließlich ist alles gut geworden. Danke Rolf !

Meinen Kollegen Dr. Andreas Herber und Dr. Michael Kriews sei herzlich für ihre wissenschaftliche Unterstützung, die zahlreichen Diskussionen, Tipps, Anregungen und die Antworten auf meine zahlreichen Fragen gedankt.

Bei Thaddäus Bluszcz und Ilsetraut Stölting möchte ich mich für ihre hervorragende Mithilfe in den Laboren, insbesondere dann, wenn mal wieder alles nicht lief, bedanken.

Ein herzliches Dankeschön geht auch nach Heidelberg an Dr. Dietmar Wagenbach und Michael Huke für die gute Kooperationsarbeit in Sachen Aerosole.

Dr. Hans Oerter danke ich für die Bereitstellung der Isotopendaten und bei Fidan Trauffer möchte ich mich für die ersten Aerosolsammlungen an Kohnen bedanken.

Dr. Christian Müller und Matthias König sei herzlich für ihre Hilfe bei den GMT-Visualisierungen gedankt.

Allen ehemaligen und jetzigen Mitgliedern meiner Arbeitsgruppe möchte ich für die gute Atmosphäre und insbesondere fürs leckere Mensa-Gehen und die netten Stunden im Cafe Geesteblick danken.

Den Teilnehmern meiner Antarktiskampagnen EPICA VI und VII sei für ihre Unterstützung im Feld und dafür, dass ich diese Expeditionen in bleibender Erinnerung behalten werde, gedankt.

Abschließend möchte ich mich bei meinem Michael bedanken, für alles. Was würde ich bloß ohne dich machen ? Wahrscheinlich würde sich diese Frage gar nicht stellen, denn mit Sicherheit wäre ich einfach verhungert im Laufe der Zeit..... Danke Michael !

Anhang A - Experimentelles

Tabelle A-1: Blankkonzentrationen und Konzentrationsmittelwerte der untersuchten Ionen. Die Angabe der Blankkonzentrationen erfolgt differenziert nach verschiedenen Kategorien der Blankbeiträge. Angegeben sind hier Mittelwert, Bestimmungsgrenze (basierend auf der dreifachen Standardabweichung der Blankstreuung) und die Anzahl der gemessenen Blankproben. Die Konzentrationsmittelwerte sind separiert nach entsprechender Probennahme. Aufgeführt sind Mittelwerte der Schneeproben sowie die Aerosolextraktkonzentrationsmittelwerte für die Teflon-, Nylon- (Low Volume - LV) und Whatmanfilterproben (High Volume - HV). DML = Dronning Maud Land, NM = Neumayer-Station, RSD = relative Standardabweichung.

Komponente [ppb]	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Milli-Q-Blank (n=229)	0.0	1.7	3.8	0.7	0.1	2.7	0.3	0.2	0.7
3 σ Wert	0.3	6.6	7.4	2.4	0.6	5.1	0.9	1.2	3.6
Dosenblank (n=9)	0.0	3.0	4.9	1.6	0.3	3.7	0.3	0.2	0.4
3 σ Wert	0.0	3.9	7.2	6.3	5.1	8.7	1.2	0.3	0.9
Teflonfilterblank (n=50)	0.3	4.2	9.1	3.7	1.3	5.2	0.5	0.5	2.8
3 σ Wert	2.1	4.8	24.3	8.4	5.1	8.7	0.9	3.3	3.3
Nylonfilterblank (n=30)	0.0	5.2	8.7	2.1	0.3	5.1	0.4	0.5	4.4
3 σ Wert	0.3	6.6	16.2	4.2	2.1	4.5	1.2	2.4	13.5
Whatmanfilterblank (n=15)	0.0	87.1	24.7	7.8	23.4	299.0	17.5	0.7	1.0
3 σ Wert	0.0	111.0	43.8	41.4	19.2	118.8	17.7	2.1	3.0
Mittelwert DML Schneeproben	13.5	46.2	159.0	87.2	12.3	10.5	2.0	2.9	11.7
RSD [%] Oberflä- chen-Schneeproben	5.7	18.1	10.1	9.7	21.4	65.5	29.5	24.4	31.5
Mittelwert DML LVAerosolextrakt (Teflon)	83.0	8.0	20.1	386.5	9.2	17.6	1.1	1.6	5.5
Mittelwert DML LVAerosolextrakt (Nylon)	0.0	10.5	19.7	4.4	0.5	6.7	0.5	0.4	5.9
Mittelwert NM HV Aerosolextrakt	100.7	1303	203.0	471.4	502.7	261.2	34.9	63.3	25.0
Mittelwert DML Denuderextrakt	6.6		22.9						
Denuderblank (n=5)	3.0		3.8						
3 σ Wert	3.0		1.4						

Tabelle A-2: Verwendetes Mikrowellenprogramm.

Programmschritt	Zeit/Mikrowellenleistung							
Vorbehandlung/	1min	3min	2min	3min	3min	5min	3min	5min
Zersetzen der Filter	250 W	Vent	250 W	Vent	250 W	Vent	250 W	Vent
Druckaufschluss	5min	1min	5min	4min	3min	3min	12min	60min
	250 W	0 W	300 W	400 W	500 W	600 W	350 W	Vent
Abrauchen	30min	30min	30min	10min				
	250 W	Vent	250 W	Vent				
Löslichkochen	15min	15min						
	250 W	Vent						
Reinigung	5min	1min	5min	4min	3min	3min	12min	60min
	250 W	0 W	300 W	400 W	500 W	600 W	350 W	Vent

Vent = Ventilation bzw. Kühlung der Probe

Tabelle A-3: Blankwerte und Nachweisgrenzen der mittels ICP-MS bestimmten Elemente.

Element / Isotop	Chemikalienblank	Filterblank	Nachweisgrenze
	absolut [ng]	[ng g ⁻¹ Filter]	[pg m ⁻³]
⁷ Li	0.3	5.5	0.4
²³ Na	75.0	13 547.9	2 462.0
²⁴ Mg	24.5	771.3	424.7
²⁷ Al	51.8	1 883.1	194.4
³⁹ K	14.1	3 896.9	691.8
⁴⁴ Ca	108.5	3 773.2	1 276.1
⁵¹ V	0.2	3.7	0.7
⁵² Cr	2.9	84.1	23.2
⁵⁵ Mn	2.3	19.3	6.1
⁵⁷ Fe	55.6	1 506.5	302.7
⁵⁹ Co	2.3	4.6	1.5
⁸² Se	1.9	1.3	1.1
⁸⁵ Rb	2.4	1.4	0.5
⁸⁸ Sr	7.3	40.7	4.9
²⁰⁸ Pb	3.9	25.1	10.8

Tabelle A-4: Wiederfindung der Elemente im NIST SRM 1648 Urban Particulate Matter. Angegeben sind die Wiederfindungsraten in Prozent, die dazugehörige Standardabweichung sowie die zertifizierten Werte der Hauptbestandteile des Referenzmaterials als Gewichtsprozentanteil, die Konzentration der Spurenbestandteile des Referenzmaterials in $\mu\text{g g}^{-1}$ sowie die entsprechenden Unsicherheiten, basierend auf Variabilitäten der Messung und des Materials. Desweiteren sind die nicht zertifizierten Werte angegeben (ohne Unsicherheiten). Sie sind entweder nicht das Resultat einer Referenzmethode bzw. zweier oder mehrerer unabhängiger Messungen, werden aber hier trotzdem zur Wiederfindungsratenbestimmung herangezogen. Die Angabe der Wiederfindungsraten des NIST SRM 1648 basiert auf 18 Messungen.

Hauptbestandteile zertifiziert [Gewichts%]					
Element	Gehalt	Unsicherheit	Isotop	Wiederfind. [%]	Unsicherheit
Aluminium	3.42	± 0.11	^{27}Al	97.9	± 3.7
Eisen	3.91	± 0.10	^{57}Fe	99.1	± 2.5
Kalium	1.05	± 0.01	^{39}K	99.2	± 2.4
Blei	0.655	± 0.008	^{208}Pb	96.7	± 2.9
Natrium	0.425	± 0.002	^{23}Na	100.6	± 3.0
Zink	0.476	± 0.014	^{66}Zn	99.2	± 3.7
Spurenbestandteile zertifiziert [$\mu\text{g g}^{-1}$]					
Arsen	115	± 10	^{75}As	102.9	± 6.4
Cadmium	75	± 7	^{114}Cd	100.8	± 3.6
Chrom	403	± 12	^{52}Cr	96.0	± 7.8
Kupfer	609	± 27	^{63}Cu	97.6	± 3.1
Nickel	82	± 3	^{60}Ni	107.5	± 6.5
Selen	27	± 1	^{82}Se	99.7	± 13.6
Uran	5.5	± 0.1	^{238}U	107.3	± 8.7
Vanadium	140	± 3	^{51}V	92.1	± 2.8
Hauptbestandteile nicht zertifiziert [Gewichts%]					
Element	Gehalt	Isotop	Wiederfind. [%]	Unsicherheit	
Magnesium	0.8	^{25}Mg	95.3	± 2.6	
Spurenbestandteile nicht zertifiziert [$\mu\text{g g}^{-1}$]					
Barium	737	^{138}Ba	102.1	± 3.6	
Cer	55	^{140}Ce	95.2	± 4.4	
Cobalt	18	^{59}Co	101.2	± 4.5	
Europium	0.8	^{151}Eu	113.1	± 4.8	
Indium	1.0	^{115}In	101.6	± 9.8	
Lanthan	42	^{139}La	89.8	± 5.6	
Rubidium	52	^{85}Rb	93.3	± 2.8	
Mangan	860	^{55}Mn	95.7	± 9.5	
Samarium	4.4	^{147}Sm	105.0	± 5.2	
Silber	6	^{107}Ag	105.5	± 13.2	
Thorium	7.4	^{232}Th	110.0	± 15.8	

Anhang B - Datenmaterial

Tabelle B-1: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen [ng m^{-3}] an der Neumayer-Station von März 1999 bis Februar 2000. Ergebnisse der IC-Messungen für Methansulfonat, Chlorid, Nitrat und Sulfat.

Filter	Start	Ende	MSA*	Chlorid	Nitrat	Sulfat
HV-99-01	01.03.99	08.03.99	61.41	308.09	34.51	226.66
HV-99-02	08.03.99	15.03.99	64.57	74.24	26.42	216.21
HV-99-03	15.03.99	22.03.99	70.77	451.41	28.38	197.52
HV-99-04	22.03.99	29.03.99	92.48	1467.19	67.59	322.10
HV-99-05	29.03.99	05.04.99	43.84	2087.04	82.40	301.38
HV-99-06	05.04.99	12.04.99	29.44	495.01	29.71	114.53
HV-99-07	12.04.99	19.04.99	19.96	619.31	24.14	83.40
HV-99-10	19.04.99	26.04.99	11.87	240.48	22.74	42.29
HV-99-11	26.04.99	03.05.99	7.08	273.75	14.55	47.64
HV-99-12	03.05.99	10.05.99	9.75	1692.66	28.88	141.70
HV-99-13	10.05.99	17.05.99	4.77	235.24	18.87	41.51
HV-99-14	17.05.99	24.05.99	7.69	647.54	30.50	70.73
HV-99-15	24.05.99	31.05.99	3.33	537.43	19.39	59.94
HV-99-16	31.05.99	07.06.99	5.54	1125.24	32.27	84.82
HV-99-18	07.06.99	14.06.99	2.40	1218.20	24.61	72.07
HV-99-19	14.06.99	21.06.99	1.65	165.88	15.10	35.51
HV-99-20	21.06.99	28.06.99	2.39	390.02	19.83	52.24
HV-99-21	28.06.99	05.07.99	0.27	112.91	2.39	11.46
HV-99-22	05.07.99	12.07.99	3.43	1108.60	39.23	84.19
HV-99-23	12.07.99	19.07.99			149.55	239.25
HV-99-24	19.07.99	26.07.99	1.71	994.20	45.34	75.77
HV-99-25	26.07.99	02.08.99	5.39	900.80	34.87	67.14
HV-99-26	02.08.99	09.08.99	1.50	329.69	26.43	32.74
HV-99-29	09.08.99	16.08.99	1.46	1344.32	48.04	101.37
HV-99-30	16.08.99	24.08.99	0.65	198.01	10.50	13.14
HV-99-31	24.08.99	30.08.99	3.81	616.73	53.99	81.62
HV-99-32	30.08.99	06.09.99	1.57	735.18	37.27	24.84
HV-99-33	06.09.99	13.09.99			144.87	318.80
HV-99-34	13.09.99	20.09.99	6.58	280.68	52.17	69.15
HV-99-35	20.09.99	27.09.99	8.90	334.81	60.07	82.65
HV-99-36	27.09.99	04.10.99	9.94	697.69	69.26	111.63
HV-99-37	04.10.99	11.10.99	10.89	85.21	60.22	69.59
HV-99-39	11.10.99	18.10.99	12.41	543.22	88.37	91.61
HV-99-40	18.10.99	25.10.99	8.07	568.73	83.21	100.74
HV-99-41	25.10.99	01.11.99	12.95	285.59	92.89	120.57
HV-99-42	01.11.99	08.11.99	18.95	303.42	117.80	156.37
HV-99-43	08.11.99	15.11.99	18.94	174.77	121.17	146.74
HV-99-44	15.11.99	22.11.99	21.47	492.05	134.66	179.07
HV-99-45	22.11.99	29.11.99	15.86	285.39	108.03	211.18
HV-99-46	29.11.99	06.12.99	17.55	369.54	116.95	227.16
HV-99-47	06.12.99	13.12.99	50.55	224.90	82.68	285.32
HV-99-48	13.12.99	20.12.99	12.71	232.66	59.63	47.36
HV-99-49	20.12.99	27.12.99	92.34	264.35	81.05	334.67
HV-99-50	27.12.99	03.01.00	136.44	243.15	74.55	516.85
HV-99-51	03.01.00	10.01.00	93.27	90.44	63.53	387.91
HV-99-52	10.01.00	17.01.00	315.82	881.78	60.97	671.47
HV-99-53	17.01.00	24.01.00	153.04	187.31	70.31	429.49
HV-99-54	24.01.00	31.01.00	105.28	119.29	77.06	409.49
HV-99-55	31.01.00	07.02.00	120.19	345.25	68.15	420.34
HV-99-56	07.02.00	14.02.00	221.73	1485.92	109.40	711.72
HV-99-58	14.02.00	21.02.00	253.50	147.43	62.63	652.55

Tabelle B-2: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen [ng m^{-3}] an der Neumayer-Station von März 1999 bis Februar 2000. Ergebnisse der IC-Messungen für Natrium, Ammonium, Kalium, Magnesium und Calcium.

Filter	Start	Ende	Natrium	Ammonium	Kalium	Magnesium	Calcium
HV-99-01	01.03.99	08.03.99	196.55	14.25	7.66	26.45	8.44
HV-99-02	08.03.99	15.03.99	53.43	6.35	2.97	8.01	4.66
HV-99-03	15.03.99	22.03.99	248.94	10.46	9.78	32.93	12.24
HV-99-04	22.03.99	29.03.99	810.17	28.84	29.49	112.34	40.47
HV-99-05	29.03.99	05.04.99	1105.18	18.94	42.57	150.35	49.52
HV-99-06	05.04.99	12.04.99	262.25	14.56	9.91	35.26	11.35
HV-99-07	12.04.99	19.04.99	331.79	9.60	13.06	40.48	12.62
HV-99-10	19.04.99	26.04.99	129.42	8.75	5.08	13.83	4.57
HV-99-11	26.04.99	03.05.99	138.40	8.99	5.76	19.71	5.66
HV-99-12	03.05.99	10.05.99	835.05	10.90	32.87	113.89	38.05
HV-99-13	10.05.99	17.05.99	113.17	12.14	5.49	15.55	4.43
HV-99-14	17.05.99	24.05.99	335.54	8.73	15.05	48.30	14.65
HV-99-15	24.05.99	31.05.99	269.07	8.55	11.10	38.91	11.82
HV-99-16	31.05.99	07.06.99	475.15	12.69	27.78	105.44	29.72
HV-99-18	07.06.99	14.06.99	604.46	9.95	25.60	87.66	27.61
HV-99-19	14.06.99	21.06.99	88.86	8.75	3.32	9.49	2.61
HV-99-20	21.06.99	28.06.99	190.69	8.85	9.29	34.80	10.38
HV-99-21	28.06.99	05.07.99	59.26		2.49	6.42	2.05
HV-99-22	05.07.99	12.07.99	570.02	16.21	24.04	79.28	29.03
HV-99-23	12.07.99	19.07.99					
HV-99-24	19.07.99	26.07.99	511.60	5.62	21.99	68.36	24.10
HV-99-25	26.07.99	02.08.99	482.79	0.83	19.35	60.33	19.48
HV-99-26	02.08.99	09.08.99	176.17		6.45	22.62	7.27
HV-99-29	09.08.99	16.08.99	649.67	2.92	28.95	100.23	35.89
HV-99-30	16.08.99	24.08.99	112.71	0.87	4.55	5.86	2.01
HV-99-31	24.08.99	30.08.99	314.58	14.62	12.42	49.31	14.18
HV-99-32	30.08.99	06.09.99	377.40	15.49	17.98	33.58	12.75
HV-99-33	06.09.99	13.09.99					
HV-99-34	13.09.99	20.09.99	139.69	17.52	7.01	24.83	7.61
HV-99-35	20.09.99	27.09.99	168.33	20.06	8.71	20.65	6.49
HV-99-36	27.09.99	04.10.99	332.14	18.22	18.65	60.81	19.18
HV-99-37	04.10.99	11.10.99	59.40	12.23	4.12	7.63	2.79
HV-99-39	11.10.99	18.10.99	281.11	18.41	12.57	40.37	13.24
HV-99-40	18.10.99	25.10.99	312.41	12.03	13.29	36.64	13.69
HV-99-41	25.10.99	01.11.99	170.77	17.17	7.52	23.94	9.77
HV-99-42	01.11.99	08.11.99	201.19	28.10	8.26	26.71	9.33
HV-99-43	08.11.99	15.11.99	122.24	13.75	5.38	15.85	6.33
HV-99-44	15.11.99	22.11.99	305.95	9.90	13.99	40.86	14.24
HV-99-45	22.11.99	29.11.99	198.18	13.54	8.29	27.60	8.61
HV-99-46	29.11.99	06.12.99	234.96	16.69	9.59	32.25	10.47
HV-99-47	06.12.99	13.12.99	205.95	11.03	8.49	29.63	14.39
HV-99-48	13.12.99	20.12.99	114.37	7.79	6.14	3.05	2.76
HV-99-49	20.12.99	27.12.99	251.25	13.30	9.47	34.09	10.59
HV-99-50	27.12.99	03.01.00	237.53	16.52	9.21	33.52	10.77
HV-99-51	03.01.00	10.01.00	128.53	11.17	5.06	16.98	5.73
HV-99-52	10.01.00	17.01.00	739.24	18.32	25.63	94.72	34.35
HV-99-53	17.01.00	24.01.00	194.94	11.20	7.91	28.48	10.84
HV-99-54	24.01.00	31.01.00	113.40	15.22	4.51	14.07	5.53
HV-99-55	31.01.00	07.02.00	282.65	14.70	10.58	36.43	12.10
HV-99-56	07.02.00	14.02.00	993.13	22.95	36.03	139.42	44.29
HV-99-58	14.02.00	21.02.00	105.26	13.82	4.11	17.54	7.00

Tabelle B-3: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen [ng m^{-3}] an der Neumayer-Station von März 1999 bis Februar 2000. Ergebnisse der ICP-MS-Messungen für Lithium, Natrium, Magnesium, Aluminium, Kalium, Calcium, Vanadium und Chrom.

Filter	^7Li	^{23}Na	^{24}Mg	^{27}Al	^{39}K	^{44}Ca	^{51}V	^{52}Cr
HV-99-01	0.0060	338.1913	45.1289	0.7730	13.2290	10.4447	0.0046	0.3416
HV-99-02	0.0013	64.7719	10.1843	0.5111	2.5163	3.2768	0.0033	0.1218
HV-99-03	0.0046	277.6825	35.4760	0.5225	10.9029	8.9478	0.0044	0.3111
HV-99-04	0.0103	647.0745	80.5659	1.0809	25.0549	21.1623	0.0064	0.5615
HV-99-05	0.0106	687.8979	85.1973	0.7587	26.6806	19.7930	0.0054	0.5479
HV-99-06	0.0090	595.9697	74.9036	0.4184	22.9561	16.5090	0.0068	1.2292
HV-99-07	0.0073	464.2494	59.1267	0.6678	17.6922	13.6857	0.0028	0.2290
HV-99-10	0.0035	261.5936	32.3106	0.3477	9.4546	7.0759	0.0017	0.1089
HV-99-11	0.0054	334.5358	50.6421	0.2844	14.1850	10.8210	0.0022	0.2310
HV-99-12	0.0159		160.9889	0.4227	46.5236	34.1980	0.0035	0.3645
HV-99-13	0.0021	141.6858	22.3887	0.2705	6.5610	4.4264	0.0018	0.0898
HV-99-14	0.0059	402.0655	61.5998	0.1631	17.5837	12.3111	0.0021	0.1883
HV-99-15	0.0043	315.4724	42.9947	0.2569	12.5238	9.0236	0.0014	0.0666
HV-99-16	0.0053	253.7319	45.5370	1.0811	16.5189	9.7941	0.0040	0.0858
HV-99-18	0.0058	442.8320	60.7120	0.2376	19.0901	12.8741	0.0026	0.2241
HV-99-19	0.0023	162.2798	22.3782	0.2255	6.6914	4.4162	0.0018	0.0564
HV-99-20	0.0040	196.7970	34.8101	0.3275	8.5215	6.7084	0.0002	0.0650
HV-99-21	0.0057	338.4441	52.1454	0.2452	11.5114	9.5100	0.0007	0.1865
HV-99-22	0.0079	482.0415	69.1803	0.3757	18.3621	15.3190	0.0052	1.2441
HV-99-23	0.0003	62.6803	11.1905	0.2861	1.5080	2.3374	0.0021	0.8717
HV-99-24	0.0134		101.3348	2.7929	27.2693	21.9108	0.0055	0.4001
HV-99-25	0.0134		109.2440	1.1688	32.5032	22.3397	0.0046	0.8051
HV-99-26	0.0034	211.5437	38.3245	0.8836	7.4036	7.3758	0.0038	0.6563
HV-99-29	0.0120		107.6451	0.8798	26.4452	21.1171	0.0015	0.1580
HV-99-30	0.0026	152.5055	16.4533	0.3532	5.1626	3.8590	0.0008	0.3889
HV-99-31	0.0070	409.5870	65.6282	0.7096	13.6544	12.5441	0.0004	0.1548
HV-99-32	0.0051	312.1110	42.7332	0.3768	10.8096	9.0284		0.1929
HV-99-33	0.0105	672.9772	97.0551	0.2586	23.1841	19.7025	0.0034	0.9427
HV-99-34	0.0039	193.3667	37.4400	0.7790	7.3721	6.5496	0.0001	0.0398
HV-99-35	0.0047	244.4245	40.8258	0.8112	9.6207	8.6529		0.1488
HV-99-36	0.0069	330.1141	60.5405	0.9537	15.1677	11.9961	0.0015	0.2439
HV-99-37	0.0018	81.8089	12.4482	1.0013	4.1747	2.6738	0.0013	0.0412
HV-99-39	0.0071	411.6850	58.1518	1.2488	14.7649	12.1919	0.0012	0.0707
HV-99-40	0.0062	313.5241	42.1436	1.7601	11.8737	10.0067	0.0020	0.1399
HV-99-41	0.0041	220.4009	30.8533	1.2699	8.6252	7.4454	0.0015	0.0599
HV-99-42	0.0030	170.2794	22.7459	0.7940	6.2306	5.3416	0.0009	0.0324
HV-99-43	0.0030	149.9496	20.8647	1.3294	6.1175	5.5887	0.0018	0.0205
HV-99-44	0.0055	319.9736	41.7436	1.1456	11.6336	9.7360	0.0015	0.0267
HV-99-45	0.0077	346.8920	46.3451	1.4538	14.7704	10.1275	0.0034	0.0499
HV-99-46	0.0032	136.4944	18.0066	0.5098	5.6108	3.4504	0.0015	0.0227
HV-99-47	0.0046	198.5181	27.5781	0.6902	8.1723	6.4043	0.0024	0.0173
HV-99-48	0.0041	195.5915	12.1628	0.6818	8.5618	4.0904	0.0029	0.0293
HV-99-49	0.0088	397.6652	52.9484	2.3710	15.2275	11.3723	0.0060	0.2120
HV-99-50	0.0042	183.3428	25.3666	0.4382	6.9256	5.0277	0.0043	0.1527
HV-99-51	0.0052	202.8703	25.8685	1.2499	7.8514	5.5540	0.0040	0.0849
HV-99-52	0.0150	822.5704	92.4261	1.0044	29.6464	20.7125	0.0046	0.1557
HV-99-53	0.0111	407.8447	57.4980	3.6997	16.9067	13.0979	0.0090	0.1694
HV-99-54	0.0043	162.2644	20.6866	1.2141	6.6020	4.3261	0.0034	0.1473
HV-99-55	0.0049	247.8308	30.8000	1.5303	9.6484	7.2526	0.0036	0.0866
HV-99-56	0.0124	782.4022	101.0118	1.6170	29.8419	20.8885	0.0044	0.2392
HV-99-58	0.0026	136.1935	20.0865	1.0211	5.7724	4.7816	0.0024	0.0829

Tabelle B-4: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen [ng m^{-3}] an der Neumayer-Station von März 1999 bis Februar 2000. Ergebnisse der ICP-MS-Messungen für Mangan, Eisen, Kobalt, Selen, Rubidium, Strontium und Blei.

Filter	⁵⁵ Mn	⁵⁷ Fe	⁵⁹ Co	⁸² Se	⁸⁵ Rb	⁸⁸ Sr	²⁰⁸ Pb
HV-99-01	0.0849	2.3080	0.0112	0.0217		0.2384	0.0362
HV-99-02	0.0133	1.2853	0.0018	0.0202		0.0582	0.0077
HV-99-03	0.0264	2.1994	0.0037	0.0369		0.1970	0.0120
HV-99-04	0.0694	3.4641	0.0093	0.0276	0.0004	0.4461	0.0695
HV-99-05	0.0725	3.1959	0.0096	0.0305	0.0028	0.4377	0.0455
HV-99-06	0.1795	5.3201	0.0248	0.0281	0.0007	0.3778	0.4550
HV-99-07	0.0241	1.5722	0.0028	0.0336	0.0044	0.3132	0.0213
HV-99-10	0.0225	0.8274	0.0025	0.0417	0.0015	0.1632	0.0206
HV-99-11	0.0407	1.1992	0.0059	0.0274	0.0027	0.2511	0.0684
HV-99-12	0.1157	2.0060	0.0154	0.0205	0.0112	0.7953	0.1516
HV-99-13	0.0098	0.6942	0.0013	0.0168	0.0009	0.0976	0.0175
HV-99-14	0.0301	0.9713	0.0046	0.0206	0.0031	0.2733	0.0589
HV-99-15	0.0113	0.5998	0.0019	0.0229	0.0023	0.2045	0.0252
HV-99-16	0.0176	1.5107	0.0018	0.0050	0.0045	0.2333	0.0196
HV-99-18	0.0641	1.2202	0.0085	0.0088	0.0040	0.3122	0.1232
HV-99-19	0.0057	0.4511	0.0009	0.0132	0.0005	0.1029	0.0085
HV-99-20	0.0150	0.5806	0.0004	0.0099	0.0107	0.1627	0.0153
HV-99-21	0.0321	1.0750	0.0030	0.0162	0.0115	0.2202	0.0376
HV-99-22	0.1694	5.1955	0.0233	0.0095	0.0178	0.3619	0.4789
HV-99-23	0.0472	3.9935	0.0032	0.0052	0.0252	0.0852	0.2362
HV-99-24	0.0779	3.7015	0.0076	0.0141	0.0206	0.5002	0.1046
HV-99-25	0.4643	4.2709	0.0724	0.0073	0.0216	0.5389	2.2844
HV-99-26	0.0615	3.5727	0.0078	0.0072	0.0153	0.1847	0.3213
HV-99-29	0.0295	1.4292	0.0021	0.0142	0.0184	0.5009	0.0593
HV-99-30	0.0320	1.9478	0.0030	0.0045	0.0154	0.1008	0.1034
HV-99-31	0.0362	1.5038	0.0024	0.0177	0.0209	0.2909	0.0654
HV-99-32	0.0254	1.1962	0.0015	0.0113	0.0176	0.2193	0.0524
HV-99-33	0.0958	4.2487	0.0118	0.0145	0.0311	0.4761	0.6917
HV-99-34	0.0272	0.8507	0.0011	0.0136	0.0181	0.1531	0.0384
HV-99-35	0.0467	1.2755	0.0032	0.0173	0.0324	0.1994	0.0856
HV-99-36	0.0384	1.7708	0.0032	0.0115	0.0183	0.2740	0.0523
HV-99-37	0.0230	1.0094	0.0006	0.0100	0.0130	0.0608	0.0168
HV-99-39	0.0327	1.4352	0.0019	0.0130	0.0191	0.2718	0.0343
HV-99-40	0.0612	2.0945	0.0054	0.0163	0.0251	0.2296	0.0955
HV-99-41	0.0354	1.2745	0.0026	0.0118	0.0146	0.1511	0.0576
HV-99-42	0.0257	0.8584	0.0016	0.0161	0.0131	0.1122	0.0198
HV-99-43	0.0331	1.2812	0.0015	0.0159	0.0178	0.1118	0.0200
HV-99-44	0.0287	1.2091	0.0015	0.0132	0.0155	0.2045	0.0196
HV-99-45	0.0384	1.5614	0.0034	0.0146	0.0101	0.2464	0.0265
HV-99-46	0.0242	0.5926	0.0029	0.0109	0.0037	0.0938	0.0110
HV-99-47	0.0324	0.7636	0.0037	0.0218	0.0046	0.1433	0.0179
HV-99-48	0.0138	0.7698	0.0018	0.0115	0.0047	0.1078	0.0074
HV-99-49	0.0984	2.1724	0.0111	0.0417	0.0088	0.2762	0.0382
HV-99-50	0.0400	1.0557	0.0060	0.0213	0.0035	0.1337	0.0229
HV-99-51	0.0330	1.5713	0.0031	0.0185	0.0058	0.1351	0.0127
HV-99-52	0.1073	1.7811	0.0143	0.0999	0.0129	0.4661	0.0259
HV-99-53	0.0802	3.9401	0.0059	0.0545	0.0138	0.2896	0.0173
HV-99-54	0.0802	1.7533	0.0097	0.0237	0.0049	0.1088	0.0561
HV-99-55	0.0515	1.9008	0.0046	0.0338	0.0062	0.1535	0.0091
HV-99-56	0.2223	2.6680	0.0277	0.1018	0.0106	0.4574	0.0527
HV-99-58	0.0205	1.3520	0.0013	0.0497	0.0028	0.1010	0.0065

Tabelle B-5: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen [ng m^{-3}] an der Kohlen-Station, Tageswerte für den Südsommer 2000.

Datum	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
6.1.00	18.48	5.47	45.33	287.16	5.18	13.20	0.80		
7.1.00	17.39	14.07	37.82	249.78	6.15	16.68	1.33	1.66	7.52
8.1.00	33.67	20.66	35.70	288.89	6.84	11.41	1.30	0.79	1.52
9.1.00	15.92	8.56	16.29	206.43	2.41	1.61			30.20
10.1.00	105.87	44.15	42.49	398.88	34.12	9.43	1.42	2.10	11.74
11.1.00	84.13	21.32	38.91	423.11	24.27	9.69	1.81	2.05	30.12
12.1.00	70.87	17.34	22.91	332.15	10.69	9.34	0.32	0.72	3.37
13.1.00	61.92	14.49	12.95	346.79	7.88	13.61	0.34	0.54	1.50
14.1.00	39.67	10.59	109.57	299.82	5.73	11.35	1.48	1.39	3.81
15.1.00	168.49	19.50	20.26	634.03	10.72	14.79	0.87	0.99	6.20
16.1.00	95.07	15.37	6.06	484.07	14.37	11.42	2.13	0.76	15.51
17.1.00	81.10	19.11	24.57	464.16	10.73	5.23	0.23	0.68	3.23
18.1.00	72.70	9.89	21.45	348.30	6.74	9.05	2.19	0.49	
19.1.00	60.29	26.67	73.18	310.09	6.34	19.88	1.33		22.26
20.1.00	103.80	29.56	24.70	428.54	12.64	11.29	1.13	0.53	6.57
21.1.00	27.93	51.61	25.97	298.62	25.59	3.23	3.00	0.93	13.11
22.1.00	34.78	28.34	17.14	247.04	7.47	13.71	0.95	0.49	8.61
23.1.00	16.46	34.40	20.78	281.21	8.99	13.72	2.65	0.61	3.72
24.1.00	41.86	47.72	26.65	364.89	9.96	5.50	1.54	1.25	8.16
25.1.00	84.78	42.54	34.07	499.69	17.97	3.59	4.11	2.28	12.16
26.1.00	72.16	33.05	29.67	441.05	16.06	2.13	1.87	1.48	0.93
27.1.00	102.60	35.77	33.75	464.06	13.93	7.79	2.49		3.96
28.1.00	32.45	57.93	26.05	307.48	9.69	3.65	3.14	0.65	1.56
29.1.00	76.91	27.15	17.29	408.48	20.49	6.11	2.96	1.70	7.21
30.1.00	65.20	77.90	30.07	357.00	13.32	8.13	3.56	0.84	1.41
31.1.00	82.96	45.90	42.88	481.20	16.85	4.23	3.41	1.43	5.25
1.2.00	89.01	41.36	14.56	392.53	11.84	18.97	4.45	10.33	0.59
2.2.00	27.13	31.87	7.94	275.42	13.07	30.30	4.04		8.17
3.2.00	15.67	44.98	23.60	272.35	8.24	20.20	5.30	0.94	15.01
4.2.00	13.16	26.29	38.59	225.88	6.79	14.89	2.61	0.69	3.37
5.2.00	26.93	0.00	6.37	199.65	5.65	6.58	0.60		3.21
6.2.00	49.79	0.87	8.94	285.13	12.70	4.64	3.18	0.60	3.48

Tabelle B-6: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen [ng m⁻³] an der Kohlen-Station, Tageswerte für den Südsommer 2001.

Datum	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
11.01.01	8.32	4.85	38.35	148.17	2.45	47.82	0.33	0.82	7.05
12.01.01	13.32	3.70	38.58	176.44	2.08	41.61	0.87	0.73	7.23
14.01.01	12.40	4.82	16.14	144.25	3.93	27.02	0.77	0.48	2.70
16.01.01	4.57	5.66	16.99	136.02	1.96	25.54	0.74	1.76	15.55
19.01.01	17.11	4.14	12.74	156.45	5.88	8.76	0.74	0.69	2.16
20.01.01	24.28	7.90	28.33	169.29	12.79	9.42	1.26	1.40	3.24
21.01.01	6.27	3.05	15.67	128.22	1.34	8.92	0.92	0.28	1.11
22.01.01	4.07	4.69	27.55	117.57	0.75	7.67	0.43	0.13	0.32
23.01.01	6.93	4.30	21.83	151.51	0.65	12.29	0.69	0.31	0.86
24.01.01	7.65	3.39	15.04	156.95	1.62	10.15	1.18	0.36	1.97
25.01.01	15.15	3.86	31.12	161.14	3.86	5.83	0.65	0.45	1.78
26.01.01	11.87	7.29	25.90	154.10	0.96	5.74	0.38	0.26	1.55
27.01.01	11.96	4.40	57.00	173.70	2.35	8.01	0.30	0.59	3.09
28.01.01	14.33	6.40	58.45	160.77	1.67	5.64	0.15	0.54	1.76
29.01.01	13.02	2.53	21.83	130.22	1.05	6.30	0.46	0.40	2.04
30.01.01	18.61	3.66	64.49	141.19	2.23	4.06	0.13	0.25	5.29
31.01.01	18.51	4.64	58.18	186.04	1.67	7.15	0.15	0.33	4.29
01.02.01	62.26	3.34	56.21	224.33	2.56	22.28	0.54	0.44	1.90
02.02.01	60.36	2.28	147.53	225.28	2.17	12.76	0.72	0.31	5.57
03.02.01	15.22	5.12	108.42	166.40	1.09	8.10	0.43	0.45	3.46
04.02.01	7.07	2.05	124.00	132.12	0.51	10.99	1.19	0.20	8.31

Tabelle B-7: Zusammenstellung der Aerosolkonzentrationen [ng m^{-3}] an der Kohnen-Station, Tageswerte für den Südsommer 2002.

Datum	MSA ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
08.01.02	40.95	1.26	7.14	262.83	3.25	27.98	0.31	0.72	2.92
09.01.02	21.70	0.37	2.13	195.54	3.47	24.96	0.55	1.07	3.25
10.01.02	16.73	3.68	2.37	166.12	3.55	20.19	0.46	0.87	4.26
11.01.02	38.36	0.79	7.27	196.59	4.58	14.79	0.67	1.23	7.50
12.01.02	75.67	3.42	6.01	349.84	5.14	45.52	0.52	1.15	8.14
13.01.02	358.24	0.95	1.38	773.85	3.83	9.16	0.22	0.47	0.71
14.01.02	362.82	2.50	1.36	1156.30	4.60	6.11	0.21	0.67	1.02
15.01.02	132.78	3.17	8.64	585.40	5.29	5.99	0.34	0.62	1.50
16.01.02	62.46	1.48	3.48	353.96	6.01	8.23	0.34	0.77	1.94
17.01.02	52.79	2.90	2.90	344.47	3.99	2.60	0.22	0.62	0.56
18.01.02	50.62	5.16	14.10	253.96	7.76	12.82	0.36	1.35	1.74
19.01.02	59.27	2.90	1.50	234.98	4.28	10.90	0.35	0.92	0.94
20.01.02	40.24	0.54	4.58	249.93	2.10	1.47	0.05	0.63	0.83
21.01.02	41.06	1.45	2.43	247.51	1.96	3.24	0.07	0.49	1.51
22.01.02	37.01	3.07	6.49	260.39	4.51	2.92	0.22	0.88	0.88
23.01.02	88.69	5.26	2.19	395.35	6.89	9.12	0.44	0.85	1.37
24.01.02	52.54	2.75	2.08	299.02	5.04	3.72	0.74	2.05	1.27
25.01.02	26.33	3.55	3.28	226.05	7.70	20.31	1.39	2.11	10.16
26.01.02	14.71	1.35	1.21	188.85	1.46	1.65	0.11	0.33	0.20
27.01.02	33.01	13.12	21.53	268.28	4.54	19.83	0.82	1.22	6.01
28.01.02	37.68	3.25	2.03	247.85	1.70	3.64	0.28	0.94	1.19
29.01.02	133.48	5.05	4.84	472.10	5.60	4.69	0.18	1.02	1.48
30.01.02	160.63	5.29	1.02	546.12	6.75	4.99	0.17	2.41	50.34
31.01.02	137.22	6.02	30.55	467.53	5.36	7.95	0.39	2.11	7.34
01.02.02	65.45	4.18	31.61	245.14	3.11	8.30	0.49	0.99	1.58
02.02.02	47.51	2.21	35.95	277.86	2.91	4.58		0.82	8.97
03.02.02	28.06	7.22	13.36	131.88	3.91	1.99	0.40	1.44	1.42
04.02.02	79.77	21.82	20.24	239.48	22.53		0.36	6.19	5.52
05.02.02	92.32	19.74	22.26	348.67	18.36	6.39	0.52	5.05	8.99
06.02.02	69.00	24.65	30.21	250.89	24.33	3.22	0.95	6.84	4.38
07.02.02	34.16	5.69	21.81	174.89	7.23	6.69	0.24	2.91	3.41
08.02.02	30.18	8.12	21.39	246.39	3.61	10.51		3.47	23.92
09.02.02	14.39	7.11	6.93	153.37	2.98	6.60		1.29	31.58
10.02.02	23.86	5.20	5.28	149.35	1.28		0.02	0.73	7.03
11.02.02	47.61	4.19	4.18	233.39		2.63	0.34	6.17	8.17

Tabelle B-8: Zusammenstellung der Konzentrationen im Oberflächenschnee [ng g^{-1}] an der Kohlen-Station, Tageswerte für den Südsommer 2001.

Datum	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
08.01.01	6.2	51.4	291.7	96.9	9.1	5.0	0.6	2.2	1.5
09.01.01	9.2	121.6	362.4	144.4	17.9	5.5	1.6	2.6	2.0
10.01.01	7.9	47.1	227.3	88.3	11.7	2.3	0.6	1.9	3.2
11.01.01	14.5	79.6	251.3	118.2	19.4	4.2	0.9	2.8	4.2
12.01.01	19.5	86.3	168.2	122.7	37.7	4.6	1.2	4.8	5.2
13.01.01	15.3	63.8	234.3	134.7	10.3	8.2	0.9	2.2	1.7
14.01.01	12.7	84.7	230.5	147.3	25.4	7.7	1.2	3.8	2.5
15.01.01	13.5	78.1	220.7	152.9	22.8	8.6	1.3	3.6	6.1
16.01.01	14.1	93.5	254.2	171.6	29.7	6.3	1.2	4.5	4.1
17.01.01	15.2	95.3	269.3	196.7	31.0	4.5	1.4	4.2	4.4
18.01.01	8.4	47.2	250.0	114.0	9.1	3.6	0.9	2.0	1.4
19.01.01	10.6	81.9	285.8	130.0	14.6	5.0	0.7	2.4	1.3
20.01.01	19.0	86.4	270.6	141.2	22.6	7.3	1.1	3.4	3.3
21.01.01	18.9	58.8	257.0	138.2	8.7	5.1	0.5	1.8	1.7
22.01.01	15.6	63.4	264.9	129.3	9.5	8.4	0.8	1.8	1.1
23.01.01	12.9	97.9	282.7	154.4	22.6	3.3	1.2	3.0	9.9
24.01.01	12.3	86.7	254.1	142.2	23.1	3.9	0.8	2.7	4.0
25.01.01	7.9	83.0	347.0	89.4	9.1	7.0	1.2	2.1	1.5
26.01.01	8.0	81.8	328.9	88.4	11.3	3.5	0.5	1.8	2.3
27.01.01	4.1	43.0	269.4	44.9	0.9	7.1	0.6	0.8	1.0
28.01.01	3.6	40.5	225.1	40.3	1.6	4.3	0.3	0.6	1.0
29.01.01	6.4	42.1	247.7	60.9	1.7	1.0	0.4	0.7	1.6
30.01.01	5.8	52.5	264.6	63.2	2.3	2.4	0.3	0.7	2.8
31.01.01	8.1	66.1	273.2	96.2	8.7	8.6	1.0	1.4	2.0
01.02.01	8.0	62.5	257.4	101.9	9.1	3.6	0.6	1.3	2.6
02.02.01	8.7	63.4	251.7	102.5	11.1	3.9	0.7	1.7	1.7
03.02.01	10.9	58.4	261.2	100.4	4.6	6.3	0.6	1.0	2.3
04.02.01	8.5	63.7	281.3	84.8	5.5	3.2	0.5	1.0	1.2

Tabelle B-9: Zusammenstellung der Konzentrationen im Oberflächenschnee [ng g^{-1}] an der Kohnen-Station, Tageswerte für den Südsommer 2002.

Datum	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
08.01.02	14.5	33.4	243.2	129.1	3.6	9.6	0.5	3.4	3.5
09.01.02	14.2	35.1	242.7	133.0	4.2	7.59	0.69	3.71	4.28
12.01.02	8.2	43.8	190.8	110.7	3.3	4.52	0.59	2.05	2.25
13.01.02	8.6	27.6	167.7	102.1	3.0	3.91	0.86	2.83	2.54
14.01.02	9.3	26.4	201.6	118.4	2.7	4.38	0.66	2.22	1.91
15.01.02	10.4	22.9	173.8	111.7	2.3	3.72	0.38	2.19	3.29
16.01.02	9.7	25.6	189.8	112.9	2.4	6.05	0.41	2.27	1.93
17.01.02	11.1	19.5	181.9	51.6	0.9	3.33	0.39	1.81	2.58
18.01.02	10.4	40.0	226.2	129.2	4.1	3.52	0.45	2.76	2.37
19.01.02	12.5	23.1	156.1	103.9	2.0	5.3	0.61	1.63	2.07
20.01.02	14.6	31.0	205.6	106.1	2.3	4.5	0.4	2.0	2.1
21.01.02	13.8	27.2	170.1	107.4	2.1	4.31	0.44	2.36	2.11
22.01.02	14.8	31.2	183.8	125.8	2.7	5.59	0.43	1.69	1.59
23.01.02	17.6	38.5	232.1	98.1	2.5	4.69	0.61	1.67	2.73
24.01.02	8.5	16.7	164.0	38.0	0.9	3.16	0.7	0.88	1.87
25.01.02	11.0	26.4	190.5	70.5	1.5	5.89	0.65	1.15	2.76
26.01.02	4.7	10.6	119.3	23.4	0.3	1.12	0.23	0.57	1.36
27.01.02	9.9	16.9	105.4	61.4	1.7	5.17	0.47	0.58	3.16
28.01.02	6.9	18.7	162.3	53.6	1.2	2.65	0.53	0.79	3.82
29.01.02	7.2	13.6	134.4	44.8	0.9	1.87	0.34	0.78	3.07
30.01.02	14.4	15.9	139.4	64.4	2.0	3.5	0.4	0.8	2.5
31.01.02	15.6	14.9	169.6	61.0	1.1	2.47	0.31	0.52	1.74
01.02.02	15.6	16.8	170.4	71.2	1.2	3.07	0.26	0.49	1.48
02.02.02	15.1	16.6	140.6	74.6	2.0	3.28	0.27	0.62	1.41
03.02.02	15.9	18.9	144.9	79.9	2.2	1.77	0.44	0.94	1.73
04.02.02	16.7	17.0	159.8	71.2	1.3	1.89	0.57	0.69	1.5
05.02.02	14.9	14.3	165.3	67.4	0.8	2.75	0.67	0.52	2.11
06.02.02	13.9	20.2	157.7	63.7	1.5	4.03	0.24	0.57	2.3
07.02.02	15.9	20.7	131.7	82.2	3.4	6.87	0.96	1.15	2.03
08.02.02	15.3	24.5	139.5	83.3	3.7	4.09	0.26	1.3	3.47
09.02.02	13.7	22.6	135.2	62.8	1.9	3.5	0.4	0.7	2.5
10.02.02	11.3	16.9	89.2	65.5	1.8	5.97	0.67	0.59	2.17
11.02.02	34.3	22.1	119.4	129.8	3.6	8.4	0.33	1.02	2.22
12.02.02	27.4	21.0	130.0	117.6	3.8	4.45	1.09	1.28	2.17

Tabelle B-10: Zusammenstellung der Konzentrationen im Neuschnee [ng g^{-1}] an der Kohlen-Station, Tageswerte für den Südsommer 2001.

Datum	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
09.01.01	9.9	77.1	210.7	146.0	27.5	55.6	10.7	7.3	50.6
18.01.01		60.2	266.4	54.4	11.1	70.6	11.3	3.1	30.7
19.01.01	8.2	357.9	217.6	79.8	194.7	65.8	38.9	2.9	54.8
20.01.01		136.1	440.5	148.5	28.5	97.7	7.3	5.7	85.8
23.01.01		136.9	480.8	129.8	43.5	49.5	11.2	6.5	114.6
24.01.01	3.0	68.9	446.8	46.9	13.1	17.4	3.9	2.7	30.0
25.01.01	6.1	88.9	392.4	101.7	31.6	15.5	3.1	3.6	47.8
27.01.01	5.0	44.5	184.5	82.9	14.9	28.6	3.5	2.6	41.9
30.01.01	7.3	44.8	391.5	118.1	18.6	40.6	7.3	3.7	98.4
31.01.01	8.2	50.9	298.4	120.0	24.3	49.6	10.6	4.0	138.7
02.02.01	13.2	44.1	223.8	53.9	8.0	34.2	6.1	1.9	55.9

Tabelle B-11: Zusammenstellung der Konzentrationen im Neuschnee [ng g^{-1}] an der Kohlen-Station, Tageswerte für den Südsommer 2002.

Datum	MSA ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
10.01.02	8.9	33.4	124.9	61.6	13.9	8.2	9.6	3.1	29.7
11.01.02	7.3	26.0	96.6	47.2	12.0	11.2	9.1	2.2	16.2
12.01.02	9.8	18.2	132.7	66.3	6.4	13.0	3.6	1.6	14.3
15.01.02	55.1	38.3	264.9	205.9	14.6	11.3	3.9	4.0	24.0
21.01.02	43.0	31.5	149.2	166.0	10.7	43.2	4.9	3.1	31.2
22.01.02	27.5	39.6	142.7	132.0	14.9	21.7	5.4	2.6	39.3
24.01.02	8.3	11.5	92.5	63.3	1.8	13.4	0.9	1.0	12.1
25.01.02	4.2	19.3	143.6	39.5	4.9	15.5	1.4	1.3	19.9
27.01.02	11.5	17.9	155.8	84.9	4.5	7.8	1.5	1.4	10.4
29.01.02	48.8	54.5	173.0	152.8	27.8	48.6	10.4	3.4	38.6
31.01.02	61.8	29.7	215.3	213.0	11.8	14.4	1.5	1.7	13.3
03.02.02	29.1	60.2	208.8	184.2	24.2	34.6	6.5	4.3	45.4
04.02.02	64.1	586.7	316.9	286.2	73.0	55.6	20.7	17.3	154.3
05.02.02	69.8	72.4	176.9	237.1	43.7	7.3	5.5	6.1	27.7
08.02.02	23.8	28.9	119.0	43.3	4.1	7.7	1.3	0.9	12.8
09.02.02	9.4	20.4	109.3	54.7	2.1	8.2	1.2	0.6	13.0
10.02.02	21.8	24.6	63.4	173.2	4.1	12.0	2.5	1.2	17.4
11.02.02	175.8	29.9	100.5	518.9	10.1	15.1	2.0	2.2	11.0

Tabelle B-12: Optische Dicke des Aerosols an der Neumayer-Station, Tagesmittel für 2002.

Datum	Wellenlänge [µm]											
	0.3694	0.3816	0.4133	0.4427	0.5016	0.5328	0.6150	0.6754	0.7808	0.8601	1.0300	1.0461
13.01.02	0.0976	0.0947	0.0951	0.0953	0.0880	0.0863	0.0698	0.0655	0.0611	0.0543	0.0453	0.0484
14.01.02	0.1141	0.1086	0.0961	0.0865	0.0714	0.0651	0.0522	0.0453	0.0362	0.0312	0.0237	0.0231
18.01.02	0.0603	0.0581	0.0532	0.0493	0.0429	0.0402	0.0343	0.0309	0.0263	0.0236	0.0194	0.0190
23.01.02	0.0695	0.0670	0.0612	0.0566	0.0491	0.0458	0.0389	0.0350	0.0297	0.0266	0.0217	0.0213
26.01.02	0.0948	0.0908	0.0817	0.0747	0.0633	0.0585	0.0484	0.0428	0.0353	0.0311	0.0245	0.0240
29.01.02	0.0672	0.0650	0.0599	0.0558	0.0491	0.0462	0.0399	0.0363	0.0313	0.0283	0.0236	0.0232
31.01.02	0.0399	0.0393	0.0379	0.0367	0.0346	0.0337	0.0315	0.0301	0.0282	0.0269	0.0248	0.0246
01.02.02	0.0345	0.0342	0.0334	0.0328	0.0316	0.0311	0.0299	0.0291	0.0280	0.0272	0.0259	0.0258
02.02.02	0.0368	0.0365	0.0357	0.0350	0.0339	0.0333	0.0320	0.0312	0.0300	0.0293	0.0279	0.0278
03.02.02	0.0374	0.0371	0.0362	0.0355	0.0342	0.0336	0.0321	0.0313	0.0299	0.0291	0.0276	0.0274
04.02.02	0.0343	0.0341	0.0335	0.0330	0.0321	0.0317	0.0307	0.0301	0.0291	0.0285	0.0274	0.0273
05.02.02	0.0558	0.0545	0.0513	0.0487	0.0443	0.0424	0.0380	0.0355	0.0318	0.0296	0.0258	0.0255
09.02.02	0.0386	0.0380	0.0367	0.0355	0.0335	0.0326	0.0305	0.0292	0.0273	0.0262	0.0241	0.0239

Tabelle B-12: Optische Dicke des Aerosols an der Kohnen-Station, Tagesmittel für 2002.

Datum	Wellenlänge [µm]											
	0.3686	0.3805	0.4126	0.4410	0.5007	0.5313	0.6051	0.6730	0.7759	0.8618	1.0235	1.0446
13.01.02	0.0340	0.0319	0.0272	0.0238	0.0186	0.0165	0.0128	0.0103	0.0078	0.0063	0.0045	0.0043
14.01.02	0.0273	0.0257	0.0220	0.0193	0.0151	0.0135	0.0105	0.0086	0.0065	0.0053	0.0038	0.0037
18.01.02	0.0168	0.0163	0.0149	0.0139	0.0122	0.0114	0.0100	0.0089	0.0077	0.0069	0.0057	0.0056
23.01.02	0.0219	0.0210	0.0188	0.0172	0.0145	0.0134	0.0113	0.0098	0.0081	0.0070	0.0055	0.0054
26.01.02	0.0182	0.0176	0.0159	0.0147	0.0126	0.0118	0.0101	0.0089	0.0075	0.0066	0.0053	0.0052
29.01.02	0.0219	0.0210	0.0186	0.0169	0.0141	0.0129	0.0107	0.0092	0.0074	0.0064	0.0050	0.0048
31.01.02	0.0178	0.0171	0.0156	0.0144	0.0124	0.0115	0.0099	0.0087	0.0074	0.0065	0.0053	0.0052
01.02.02	0.0150	0.0144	0.0131	0.0121	0.0104	0.0097	0.0083	0.0073	0.0062	0.0055	0.0045	0.0044
02.02.02	0.0210	0.0201	0.0179	0.0163	0.0136	0.0125	0.0104	0.0089	0.0073	0.0063	0.0049	0.0048
03.02.02	0.0194	0.0185	0.0165	0.0150	0.0126	0.0115	0.0096	0.0083	0.0067	0.0058	0.0045	0.0044
04.02.02	0.0210	0.0201	0.0179	0.0163	0.0136	0.0125	0.0104	0.0089	0.0073	0.0063	0.0049	0.0048
09.02.02	0.0122	0.0119	0.0111	0.0106	0.0096	0.0091	0.0082	0.0076	0.0068	0.0062	0.0054	0.0054
09.02.02	0.0122	0.0119	0.0111	0.0106	0.0096	0.0091	0.0082	0.0076	0.0068	0.0062	0.0054	0.0054

