

MECHANISMEN DES LUFTEINSCHLUSSES IN NATÜRLICHEM EIS

Von BERNHARD STAUFFER, Bern

Mit 14 Abbildungen

INHALT

	Seite
1. Einleitung	17
2. Die Entstehungsarten von natürlichem Eis	18
2.1 Entstehung von Eis durch Abkühlen von Wasser	18
2.2 Sintern von trockenem Firn zu Eis	21
2.3 Sintern von nassem Schnee und Firn zu Eis	22
3. Der Einschluß von Luft bei der Bildung von Eis	22
3.1 Das Einschließen von Luftblasen beim Gefrieren von Wasser	22
3.2 Der Einschluß von Luft beim Sintern von trockenem Firn zu Eis	25
3.3 Der Einschluß von Luft beim Sintern von nassem Schnee und Firn zu Eis	44
3.4 Luft, die in den Firnkörnern eingeschlossen, gelöst oder adsorbiert ist	50
Literatur	52
Anhang	54

ZUSAMMENFASSUNG

In der Natur entsteht Eis durch Gefrieren von Wasser oder durch Verdichten von trockenem oder nassem Schnee. Bei allen drei Prozessen wird atmosphärische Luft in Form kleiner Blasen ins Eis eingeschlossen. Die eingeschlossene Luftmenge, die Blasengröße und -dicke und die Zusammensetzung der eingeschlossenen Luft hängen sowohl von der Art der Eisbildung, wie auch von verschiedenen Umweltbedingungen zur Zeit der Eisbildung ab. Auf dem Grund der großen Eisschilde Grönlands und der Antarktis liegt Eis, das vor mehr als hunderttausend Jahren entstand. In den Blasen dieses Eises sind Proben damaliger Atmosphärenluft aufbewahrt.

Der Lufteinschluß wird für jeden der drei Prozesse, die zur Bildung von Eis führen, diskutiert. Besonderes Interesse gilt den Parametern, die die eingeschlossene Luftmenge bestimmen und die Luftzusammensetzung in den Blasen beeinflussen. Bei der Bildung von Eis durch Sintern von sehr kaltem trockenem Schnee, entspricht diese Zusammensetzung ziemlich genau derjenigen atmosphärischer Luft.

ENCLOSURE MECHANISMS OF AIR IN NATURAL ICE

ABSTRACT

Natural ice is formed by freezing of water or by sintering of dry or wet snow. Each of these processes causes atmospheric air to be enclosed in ice as bubbles. The air amount and composition as well as the bubble sizes and density depend not only on the kind of process but also on several environmental conditions. The ice in the deepest layers of the Greenland and the Antarctic ice sheet was formed more than 100 000 years ago. In the bubbles of this ice, samples of atmospheric air from that time are preserved.

The enclosure of air is discussed for each of the three processes. Of special interest are the parameters which control the amount and composition of the enclosed air. If the ice is formed by sintering of very cold dry snow, the air composition in the bubbles corresponds with good accuracy to the composition of atmospheric air.

1. EINLEITUNG

Eine der charakteristischen Eigenschaften natürlichen Eises sind die im Eis eingeschlossenen Luftblasen. Während Gletschereis meist viele Luftblasen enthält, die ihm

das opak weiße Aussehen verleihen, haben Eiszapfen beispielsweise nur wenig Luftblasen und sind klar und transparent.

In der vorliegenden Arbeit wird untersucht, welche Informationen über glaziologische Parameter und über Umweltparameter in diesen Luftblasen gespeichert sind. Folgende Meßgrößen können in diesem Zusammenhang beobachtet und verwendet werden:

- Totaler Luftgehalt in einer bestimmten Menge Eis
- Zusammensetzung der im Eis eingeschlossenen Luft
- Räumliche Verteilung und Größenverteilung der Blasen
- Gasdruck in den Blasen und Form derselben.

In vielen Fällen hängen all diese Größen stark von der Bildungsart und von der Geschichte der betreffenden Eisprobe ab. Ergebnisse der Analyse solcher Eisproben liefern in diesem Falle Informationen über das Regime und eventuell über die Geschichte des betreffenden Gletschers.

Es gibt aber glücklicherweise in den kältesten Gebieten der Erde auch Eis, dessen Luftgehalt und dessen Luftzusammensetzung der einzelnen Komponenten so konstant ist, daß die Hoffnung besteht, durch Untersuchungen des Luftgehaltes und der Luftzusammensetzung solcher Eisproben verschiedenen Alters abzuklären, ob sich Größen wie der Luftdruck, der mit zunehmender Höhe ü. M. der Eisbildung sinkt, oder die Komposition der Atmosphäre im Laufe der Zeit geändert haben.

Alte Eisproben findet man tief unter der Oberfläche in den Akkumulationszonen von Gletschern und Eisschildern oder in deren Ablationszonen an der Oberfläche, wie das in Abb. 1 veranschaulicht ist.

Das Alter des Eises kann auf zwei Arten definiert werden:

- Zeit seit dem Schneefall, aus dessen Material die betrachtete Eisprobe gebildet wurde;
- Zeit seit die Probe als Eis existiert.

In vielen Fällen wird Schnee in weniger als einem Jahr zu Eis umgeformt. Diese Umformung kann aber auch Jahrhunderte dauern, so daß von Fall zu Fall zu unterscheiden ist, von welchem Alter gesprochen wird.

In alpinen Gletschern benötigt Eis vom Moment des Niederschlages an gerechnet in der Größenordnung einige Jahrzehnte bis einige Jahrhunderte, um von der Akkumu-

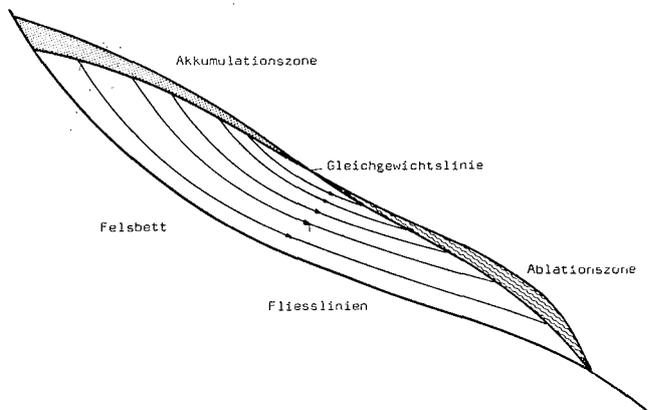


Abb. 1: Schematischer Schnitt durch einen Gletscher

lationszone in die Ablationszone zu fließen und dort abzuschmelzen. In den beiden großen Eisschildern der Erde — Grönland und Antarktis — benötigt Eis, das im Zentrum des Schildes gebildet wurde, in der Größenordnung 100.000 Jahre, um in der Ablationszone am Rande des Schildes wieder an die Oberfläche zu gelangen. Dies bedeutet, daß Eisproben mit einem Alter bis zu 100.000 Jahren gewonnen werden können. Eisproben, die mit wenig Aufwand in der Ablationszone gesammelt werden, sind sehr schwierig zu datieren und ihre individuelle Geschichte ist ungewiß in Bezug auf Temperaturänderungen und Verzerrungen. Zuverlässigere Eisproben in einer vollständigen Stratigraphie erhält man durch Kernbohrungen in der Akkumulationszone von Gletschern und Eisschildern.

Die Idee, die charakteristischen Größen der Lufteinschlüsse des Eises zu untersuchen, um Auskunft über das Verhalten des Gletschers und über die Geschichte der Atmosphäre zu erhalten, ist nicht neu. Nach enthusiastischen ersten Versuchen in den Jahren nach 1950 (Coachman, 1958 a, b; Langway, 1958; Nutt, 1959; Scholander, 1961) machte sich aber eine Art Resignation breit, da verschiedene unerwartete Schwankungen und Abweichungen, insbesondere in der Zusammensetzung der im Eis eingeschlossenen Luft, beobachtet wurden. In den letzten Jahren wurden diese Abweichungen und Schwankungen in der Abteilung von Prof. Dr. H. Oeschger systematisch untersucht. Die Ergebnisse erlauben es beispielsweise, sehr interessante Angaben über den CO_2 -Gehalt der Atmosphäre im Verlauf der letzten 100.000 Jahre zu machen.

Wo die Meßgrößen der Luftblasen von der Bildungsart des Eises abhängen, ist es vielfach eine komplexe Abhängigkeit von mehreren Parametern. Dennoch ist es mit den heutigen Kenntnissen möglich, noch vermehrt Informationen über das Regime eines Gletschers aus dem Studium der Luftblasen und der eingeschlossenen Luft zu erhalten.

Andererseits haben auch in den günstigsten Fällen die Lufteinschlüsse im Eis nicht genau atmosphärische Zusammensetzung. Durch Absorptions- und Löslichkeits-effekte wird die Zusammensetzung verfälscht. Dennoch kommen wir zum Schluß, daß die Luftblasen in kaltem Eis das beste Aufbewahrungsgefäß für atmosphärische Luft der letzten 100.000 Jahre ist, das wir kennen.

2. DIE ENTSTEHUNGSARTEN VON NATÜRLICHEM EIS

Eis tritt in der Natur in vielfältiger Form auf. Unter Eis wird in dieser Arbeit, gemäß üblicher Definition in der Glaziologie, nicht einfach der feste Aggregatzustand von Wasser, sondern ein polykristalliner Festkörper, der für Luft impermeabel ist, verstanden. Schnee beispielsweise, erfüllt diese Bedingung nicht. Ist Eis im thermischen Gleichgewicht mit der flüssigen Phase (Wasser), die beispielsweise als Einschlüsse im Eis vorhanden sein kann, handelt es sich um temperiertes Eis. Fehlt die flüssige Phase, handelt es sich um kaltes Eis. Im Folgenden sollen drei typische Entstehungsarten von Eis in vereinfachter Form diskutiert werden:

- Abkühlen von Wasser unter den Gefrierpunkt
- Sintern von trockenem Schnee oder Firn zu Eis
- Sintern von nassem Schnee oder Firn zu Eis.

2.1 ENTSTEHUNG VON EIS DURCH ABKÜHLEN VON WASSER

Wird Wasser unter den Gefrierpunkt abgekühlt, erstarrt es zu Eis. Dabei handelt es sich in der Natur fast ausschließlich um polykristallines Eis mit hexagonaler Struktur

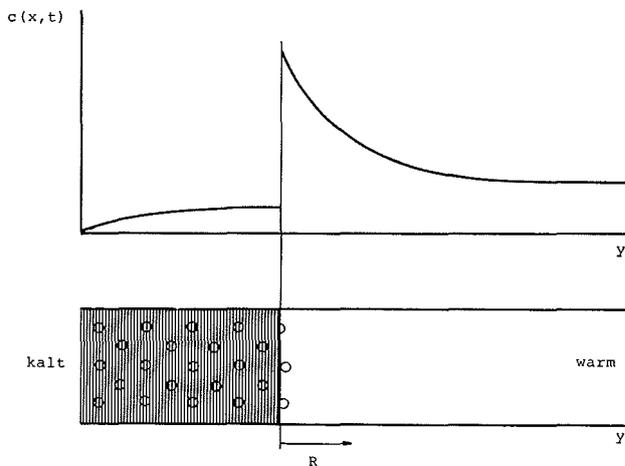


Abb. 2: Gefrieren einer Wassersäule von links nach rechts und Einschluß von Luftblasen. Darüber ist schematisch der Wert der Luftkonzentration $c(x, t)$ in Eis und Wasser in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

I_h. Der am besten überblickbare Erstarrungsvorgang erfolgt, falls nur in einer Richtung ein Temperaturgefälle vorhanden ist (Abb. 2). Die Phasentrennfläche ist dann stets eine Ebene, die sich mit fortschreitender Zeit in Richtung des Temperaturgefälles verschiebt. In der Natur wird dieser Fall einigermaßen beim Gefrieren einer Seeoberfläche realisiert. Im Allgemeinen sind aber die Temperaturgradienten in allen drei Dimensionen von Null verschieden und zu berücksichtigen.

2.1.1 GEFRIEREN VON WASSER BEI NUR EINDIMENSIONALEM TEMPERATURGEFÄLLE:

Annahmen:

- Das Wasser hat zur Zeit $t = 0$ die Temperatur 0°C .
- Die Wände des Gefäßes sind ideal wärmeisoliert
- Das Wasser über dem Eis hat keine Konvektion.

Dann gilt angenähert die Gleichung:

$$L_f \rho_E dy = \lambda \frac{T_0 - T(y)}{y} dt \quad (2.1)$$

Wobei L_f : Latente Wärme für das Schmelzen von Eis ($3,336 \cdot 10^5 \text{ J kg}^{-1}$)

ρ_E : Dichte von Eis (920 kg m^{-3})

λ : Wärmeleitfähigkeit Eis ($2,2 \text{ W m}^{-1} \text{ deg}^{-1}$)

T_0 : Temperatur bei $y = 0$.

Die Gefriereschwindigkeit ist abhängig von der Dicke der Eisschicht y und beträgt für den Fall, daß die Temperatur T_0 für $t < 0 = 0^\circ \text{C}$ und für $t > 0 = -30^\circ \text{C}$ beträgt:

$$v_y (\text{ms}^{-1}) = \frac{dy}{dt} = \frac{2,2 \cdot 10^{-7}}{y (\text{m})}$$

Diese Formel gilt insofern nur näherungsweise, da Wasser erst bei einer gewissen Unterkühlung gefriert (Fletcher, 1970). Der Effekt ist aber klein.

2.1.2 EINTAUCHEN EINER KUGEL KALTEN EISES IN WASSER VON 0° C:

Wird eine Eiskugel des Radius r und der Temperatur $-T_1$ in Wasser von 0° C getaucht, erwärmt sich die Kugel auf 0° C und bedeckt sich mit einer Schicht Eis der Dicke d :

$$d = \frac{r c_p T_1}{3 L_f} \quad (2.2)$$

Wobei c_p : Wärmekapazität des Eises (37,7 J mol⁻¹ deg⁻¹).

Die Aufwärmung der Kugel in Funktion der Zeit läßt sich wie folgt berechnen (Crank, 1975, p. 86):

$$Q(t) = Q_{\text{tot}} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{Dn^2 \pi^2 t}{r^2}\right) \right] \quad (2.3)$$

Wobei $Q(t)$: Zur Zeit t abgegebene Wärmemenge

Q_{tot} : Total abzugebende Wärmemenge

D : Wärmediffusionskonstante für Eis ($1,2 \cdot 10^{-6}$ m² s⁻¹).

Handelt es sich um eine Kugel von 10^{-3} m Durchmesser und einer Temperatur von -30° C, die ins Wasser getaucht wird, beträgt die Schichtdicke des zusätzlich gebildeten Eises rund 15 μ m. Diese Schicht wird in einer Zeit von 10^{-2} s zu 60% gebildet. Das entspricht Gefriereschwindigkeiten in der Größenordnung von 1 mm s⁻¹.

2.2 SINTERN VON TROCKENEM FIRN ZU EIS

Bei diesem Prozess bleibt der feste Niederschlag vom Schneefall bis zur Eisbildung immer unter dem Gefrierpunkt, respektive unter dem Druckschmelzpunkt. Nachdem der Schnee abgelagert ist, erfolgt eine relativ rasche Metamorphose. Die Schneeflocken werden, je nach Temperatur, in Stunden bis Tagen (Bader u. a., 1939; Sommerfeld and La Chapelle, 1970) zu körnigem Schnee umgewandelt. Verursacht durch große und sich ändernde Temperaturgradienten im obersten Meter der Schneedecke, erfolgt ein Umkristallisieren und ein Abrunden der Schneekörner. Dieser körnige Schnee hat eine Dichte von rund 0,3 Mg m⁻³. Eine Verdichtung erfolgt durch Umordnen der einzelnen Körner in eine dichtere Packungsart und durch Zusammensintern der einzelnen Körner. Zu Beginn ist der erstgenannte Prozeß nach Anderson und Benson (1963) der effektivere. Wird eine Dichte von rund 0,55 Mg m⁻³ erreicht, ist eine weitere Verdichtung durch Umlagern nicht mehr möglich, da die einzelnen Körner schon zu stark aneinander haften. Anderson nennt dies die „kritische Dichte“ ρ_k . Selbstverständlich sind die Übergänge fließend und ρ_k ist keine streng definierte Größe.

Von der kritischen Dichte an erfolgt eine weitere Verdichtung unter dem Druck der darüberliegenden Firnschicht durch Zusammensintern der Körner. Dabei werden die Berührungsflächen zwischen den Körnern ständig größer und das Porenvolumen zwischen den Körnern nimmt ständig ab. Bis zu einer Dichte von $\rho' = 0,82$ Mg m⁻³ bleibt der Firn für Luft permeabel. Bei dieser Dichte schnüren sich die kanalförmigen Poren ab und bilden zunächst abgeschlossene, voneinander isolierte Luftsäcke mit komplizierten Formen. Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung formen sich diese Luftsäcke mit der Zeit in sphärische Luftblasen um. Nach Definition entspricht das Einschließen des Porenvolumens in voneinander isolierte, nach außen abgeschlossene Volumina dem Übergang von Firn zu Eis. Näher wird auf diesen Übergang in Abschnitt 3.3 eingegangen.

2.3 SINTERN VON NASEM SCHNEE UND FIRN ZU EIS

Statt nur zwei Medien, Eis und Luft, sind nun drei Medien zu berücksichtigen: Eis, Luft und Wasser. Der Einfluß des Wassers auf den Sinterprozeß wird am besten anhand von Experimenten von G. Wakahama (1968) beschrieben.

Bei diesen Experimenten wurden vier Proben feinkörniger Schnee mit einem mittleren Korndurchmesser von 0,3 mm und einer Dichte von $0,39 \text{ Mg m}^{-3}$ längere Zeit bei 0° C gelagert.

Die erste Probe wurde trocken gelagert. Sie zeigte während fünf Tagen keine Dichtezunahme, hingegen wuchs die mittlere Korngröße volumenmäßig um ca. 30 %. Die Berührungsflächen zwischen den Körnern wuchsen nicht wesentlich.

Auf die zweite Probe wurden vor der Lagerung rund 5 % Wasser über die Probe verteilt. Nach drei Tagen war kein wesentlicher Unterschied zur ersten Probe zu erkennen. Die Dichte blieb konstant, lediglich die mittlere Korngröße wuchs um 40 % statt um 30 %.

Die dritte Probe wurde vollständig in Wasser von 0° C getaucht. Das Volumen der Eisphase blieb über eine Woche konstant, aber die Form der einzelnen Eiskörner änderte sich erheblich: Die mittlere Korngröße wuchs in 6 Tagen auf das 27fache Volumen. Die ursprünglich scharfen Kanten wurden abgerundet und die Berührungsflächen zwischen den einzelnen Körnern wuchsen von ca. $0,03 \text{ mm}^2$ auf $0,75 \text{ mm}^2$. Die vierte Probe wurde in Wasser von 0° C getaucht und zusätzlich einem äußeren Druck von 10^4 Pa ausgesetzt, indem auf die Schneeprobe eine Metallplatte gelegt wurde. Die Berührungsflächen wuchsen nun noch schneller, und nach nur sieben Tagen entstand ein Block Eis mit eingeschlossenen Luftblasen.

Diese Experimente zeigen, daß für den Sinterprozeß nicht nur wichtig ist, ob Wasser vorhanden ist oder nicht, sondern daß, abgesehen vom Druck, der Sättigungsgrad mit Wasser eine entscheidende Rolle spielt. In der späteren Diskussion des Luft-einschlusses bei diesem Prozeß werden nach Colbeck (1973) zwei typische Fälle unterschieden:

- Der Wassergehalt einer Firnprobe ist so klein, daß das Wasservolumen nicht zusammenhängend ist. Dafür ist in diesem Falle das mit Luft gefüllte Porenvolumen zusammenhängend.
- Der Wassergehalt der Probe ist so groß, daß die flüssige Phase einen zusammenhängenden Körper bildet und die Luft dafür nur noch in isolierten Blasen vorhanden ist.

3. DER EINSCHLUSS VON LUFT BEI DER BILDUNG VON EIS

3.1 DAS EINSCHLIESSEN VON LUFTBLASEN BEIM GEFRIEREN VON WASSER

Während in Abschnitt 2.1 untersucht wurde, mit welcher Geschwindigkeit Wasser in einem bestimmten eindimensionalen Temperaturgradienten gefriert, interessiert nun, was bei diesem Prozeß mit der Luft, die im Wasser gelöst ist, geschieht. Wasser von 0° C , das im Gleichgewicht mit der Atmosphäre bei Normaldruck ist, hat $29,5 \text{ } \mu\text{g}^{-1}$ Luft gelöst. Die Löslichkeit von Luft in Eis ist unbekannt, aber mit Gewißheit wesentlich kleiner. Scholander (1961) gibt eine obere Grenze der Löslichkeit von Luft in Eis an, die 1000 mal kleiner ist als diejenige in Wasser. Wenn Wasser gefriert, wird die Luft verdrängt und im unmittelbar vor der Phasentrennfläche liegenden Wasser angereichert. Falls die Übersättigung einen gewissen Wert, der von der Reinheit des Wassers abhängt, überschreitet, bilden sich im Wasser an der Phasentrennfläche Luftblasen, die bei weiterem Fortschreiten der Gefrierfront ins Eis

eingeschlossen werden. Vorerst wird der Spezialfall betrachtet, bei dem sich die Ebene des Phasenüberganges in einer von einer Seite her abgekühlten Wassersäule mit konstanter Geschwindigkeit R bewegt. Falls von einer Blasenbildung abgesehen wird, kann für die Konzentration der Luft im Wasser folgende Differentialgleichung geschrieben werden:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + R \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.1)$$

Diese Gleichung gilt in einem Koordinatensystem, dessen Ursprung sich mit der Phasentrennfläche bewegt.

Wobei C : Konzentration der Luft im Wasser,

D : Diffusionskonstante von Luft in Wasser von 0°C ,

R : Geschwindigkeit, mit der sich Phasentrennfläche bewegt,

x : Distanz von der Phasentrennfläche aus gemessen.

Carte gibt eine Lösung dieser zeitabhängigen Diffusionsgleichung an, die er von Pohl (1954) übernommen hat:

$$C(x, t) = C_0 \left[1 + \frac{(1-k)}{k} \left\{ e^{-\frac{Rx}{D}} - e^{-\frac{R}{D}(1-k)(x+kRt)} \right\} \right] \quad (3.2)$$

Dabei bedeutet k die Separationskonstante bei Phasenübergang. Falls die Luftkonzentration im Wasser unmittelbar vor der Phasentrennfläche $c(0, t)$ beträgt, wird die Konzentration im daraus entstehenden Eis $k \cdot c(0, t)$ betragen. Aus Schooners Messungen kann man abschätzen, daß k für Luft als Ganzes weniger als 0,001 beträgt. Die Lösung von Pohl ist eine Näherung für kleine k , die aber für $k = 0$ eine Unstetigkeitsstelle hat. Daß die Lösung beispielsweise die Anfangsbedingung $c(x, t=0) = c_0$ nur näherungsweise erfüllt, sieht man leicht durch Einsetzen in Gleichung 3.2. Falls die Übersättigung $c(x, t)/c_0$ einen gewissen Wert erreicht, bilden sich Luftblasen. Diese Aussagen wurden verschiedentlich experimentell untersucht. Carte (1961) hat das Gefrieren eines 0,5 mm dicken Wasserfilmes zwischen zwei Glasplatten beobachtet. Das Wasser wurde von einer Seite des Wasserfilms her mit Trockeneis abgekühlt. Seine Beobachtungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Anzahl Blasen nimmt mit zunehmender Gefriereschwindigkeit zu.
- Die durchschnittliche Größe der Blasen nimmt mit zunehmender Gefriereschwindigkeit ab.
- Die Ergebnisse zeigen, daß k für Luft als Ganzes nicht größer als 0,01 sein kann. Eine untere Grenze kann nicht angegeben werden (Trennfaktoren für einzelne Komponenten werden später behandelt).
- Der Übersättigungsgrad der Luft in Wasser, der notwendig ist, damit sich Blasen bilden, hängt von der Gefriereschwindigkeit und von der Reinheit des Wassers ab. Sie liegt in der Größenordnung $c(t, x) = 30 - 100 c_0$.

Diese Ergebnisse wurden wiederholt bestätigt (Bari and Hallett, 1974; Maeno, 1967). Die Versuche wurden bei verschiedenen Gefriereschwindigkeiten durchgeführt. Meistens haben größere Gefriereschwindigkeiten, wie sie beim Wachsen von Hagelkörnern und beim Gefrieren von kleinen unterkühlten Tröpfchen vorkommen ($0,1 \text{ mm s}^{-1}$ bis 10 mm s^{-1}), besonders interessiert.

Im Zusammenhang mit der Bildung von Gletschereis spielt der beschriebene Einschlußmechanismus von Luft bei folgenden Prozessen eine Rolle:

- Bei der Bildung von festen Niederschlägen.
- Beim Eindringen von Oberflächenschmelzwasser in kalten Firn.
- Bei der Bildung von „superimposed ice“.

Die Prozesse, die zu festem Niederschlag führen, sind sehr komplex. Bucher (1976) hat sie im Hinblick auf Gaseinschluß diskutiert. Aus seinen Diskussionen kann man, in Bezug auf den in frisch gefallenem Schnee erwarteten Wert des Luftgehaltes, lediglich abschätzen, daß er zwischen 0 und $20 \mu\text{l g}^{-1}$ liegen sollte. Messungen an frisch gefallenem Schnee und Messungen an Firnproben von Nordgrönland zeigen, daß der mittlere Luftgehalt von Schnee und Firn rund $1,5 \mu\text{l g}^{-1}$ beträgt (siehe Abb. 14).

Dringt Wasser in kalten Firn ein, dann fließt das Wasser durch den permeablen Firn hindurch, wobei ein Teil, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, an den Firnkörnern festfriert, indem es diese mit einer dünnen Eisschicht überzieht oder als Tropfen zwischen den Firnkörnern hängen bleibt. Der Zuwachs an Eis beträgt für Firn der Temperatur -30°C nach Formel 2.2 ungefähr 19%. Dies würde für Firn der Dichte $0,3 \text{ Mg m}^{-3}$ einen Zuwachs auf die Dichte $0,36 \text{ Mg m}^{-3}$ ergeben. Falls das Wasser die ganze Oberfläche der Firnkörner benetzt, bildet sich mit großer Gefriereschwindigkeit eine sehr dünne Eisschicht (Abschnitt 2.1). Trotz der hohen Gefriereschwindigkeit können keine makroskopischen Blasen gebildet werden, da die neu gebildete Eisschicht dünn ist (rund $30 \mu\text{m}$). Unter Umständen können sich jedoch Mikroblassen bilden oder die Luft kann molekular eingeschlossen werden. Falls sich zwischen den Firnkörnern Wassertröpfchen bilden, die gefrieren, indem sie die Wärme an die benachbarten, sie berührenden Firnkörner abgeben, ist die Gefriereschwindigkeit immer noch beträchtlich, und man kann damit rechnen, daß ein Großteil der im Schmelzwasser gelösten Gase eingeschlossen wird.

Wenn es sich um größere Mengen Schmelzwasser handelt, fließt dieses meist nicht gleichmäßig durch die darunterliegende Firnschicht, sondern gelangt durch makroskopische Kanäle und Spalten in die Tiefe, bis es, meist in einigen cm unter der Oberfläche, auf eine für Wasser impermeable Schicht trifft und sich darüber ausbreitet. Die so gebildete Schicht wassergesättigter Firn gibt Wärme an den darunter und darüberliegenden kalten Firn ab und gefriert. Da Eis eine rund zweimal größere Temperaturleitfähigkeit als Wasser hat, erfolgt das Gefrieren des Wassers in den Poren von den Firnkörnern her. Es können kaum Gase durch Diffusion entweichen, so daß die im Schmelzwasser gelösten Gase größtenteils eingeschlossen werden. Falls luftgesättigtes Wasser in Firn der Dichte $0,5 \text{ Mg m}^{-3}$ eindringt und festfriert, ohne daß Luft entweichen kann, sollte der Luftgehalt der Eisprobe, bestehend aus Firn und gefrorenem Wasser, rund $14,7 \mu\text{l g}^{-1}$ betragen. Messungen an einer Eis-

Tabelle 3.1: Luftgehalt und -zusammensetzung von zwei Proben einer Eisschicht aus dem Firn von Dye III

	Probe 1	Probe 2	In Wasser von 0°C gelöst
Totaler Luftgehalt ($\mu\text{l g}^{-1}$)	14,5	13,4	29,5
Totaler CO_2 -Gehalt ($\mu\text{l g}^{-1}$)	0,440	0,229	0,57
Stickstoff (%)	63,0	68,4	61,6
Sauerstoff (%)	32,5	28,5	34,7
Argon (%)	1,64	1,48	1,77

schicht aus dem kalten Firn von Dye III (Südgrönland, 65° 11 N, 43° 50 W) bestätigen auch in Bezug auf die Gaszusammensetzung diese Vorstellung. Die Resultate sind in Tabelle 3.1 angegeben.

3.2 DER EINSCHLUSS VON LUFT BEIM SINTERN VON TROCKENEM FIRN ZU EIS

3.2.1 PROBLEMSTELLUNG

Der Vorgang des Sinterns von trockenem Firn zu Eis wurde in Abschnitt 2.2 kurz beschrieben. Wir unterscheiden analog zur Terminologie in der Pulvermetallurgie drei Stadien des Sinterns: Im ersten Sinterstadium sind die Kontaktflächen zwischen den einzelnen Firnkörnern so schwach ausgebildet, daß nach Anderson und Benson (1963) die Kontaktbrücken leicht gebrochen werden können und eine Verdichtung hauptsächlich durch Umlagern in eine dichtere Packung erfolgt.

Im zweiten Stadium ist ein Umlagern der einzelnen Körner nicht mehr möglich. Eine Verdichtung erfolgt durch ein Vergrößern der Kontaktflächen zwischen den Körnern und einem Verdrängen der Luft im Porenvolumen, das in diesem Stadium ein zusammenhängendes Gebiet darstellt. Geguzin (1973) unterscheidet Stadium 1 und 2 auf etwas andere Weise. Nach ihm ist für Stadium 1 charakteristisch, daß die Kontaktflächen zwischen den Körnern, verglichen zur Abmessung der Körner, klein sind. Der Übergang zu Stadium 2 erfolgt, wenn die Kontaktflächen die gleichen Abmessungen wie die Firnkörner haben, so daß man gar nicht mehr von individuellen Körnern sprechen kann. Eine Erklärung für die Änderung verschiedener physikalischer Größen beim Übergang von Sinterstadium 1 zu 2 (Anderson and Benson, 1963; Herron and Langway, 1980) könnte nach Geguzin sein, daß die Kristalltrennflächen im Stadium 1 stationär bleiben, da bei den spitzen Kontaktwinkeln ein Wandern der Flächen eine Vergrößerung der Grenzfläche bedeuten würde. Im Stadium 2 sind die Kontaktwinkel so stumpf, daß eine Umkristallisation stattfinden kann. Es ist dann in diesem Stadium nicht mehr sinnvoll, von einzelnen Körnern im strengen Sinn, sondern nur noch von einzelnen Einkristallen zu sprechen. Im Folgenden wird aber das Wort Korn auch für Einkristalle gebraucht.

Stadium 2 wird beendet, wenn sich mehr und mehr Porenkanäle abschließen, so daß schließlich im Stadium 3 nur noch voneinander isolierte, nach außen abgeschlossene Poren übrigbleiben. Eine weitere Verdichtung erfolgt in diesem Stadium durch Kompression der Poren.

Bei der Bildung von Eis wird beim Übergang von Stadium 2 zu Stadium 3 das Porenvolumen, gefüllt mit atmosphärischer Luft, von der Atmosphäre isoliert und ins Eis eingeschlossen. Nach experimentellen Ergebnissen (Raynaud, 1977) ist das spezifische Porenvolumen bei diesem Übergang sehr konstant und beträgt $10,6 \pm 0,3 \%$. Von einer Theorie des Sinterns von Firn zu Eis erwartet die Glaziologie, daß sie die Dichtezunahme des Firnes in Funktion der Tiefe zu berechnen erlaubt und erklärt, weshalb das Porenvolumen beim Übergang von Firn zu Eis so konstant ist und von welchen Parametern es allfällig beeinflusst wird. Zur Zeit existieren nur einzelne Elemente einer solchen Theorie, sowohl für die Pulvermetallurgie wie für den Spezialfall des Sinterns von Firn zu Eis. Obwohl keine geschlossene Theorie existiert, werden verschiedene Vorstellungen diskutiert werden, welche Prozesse für das Isolieren des Porenvolumens verantwortlich sind und somit den Luftgehalt des Eises bestimmen. Bei der Diskussion des Lufteinschlusses beim Sintern von trockenem Firn zu Eis wird vorerst vereinfachend angenommen, daß die Firnkörner weder Luft eingeschlossen noch adsorbiert haben. Wie im letzten Abschnitt schon erwähnt wurde, stimmt das nicht ganz. Die Diskussion dieser kleinen Vernachlässigung erfolgt dann am Ende dieses Kapitels.

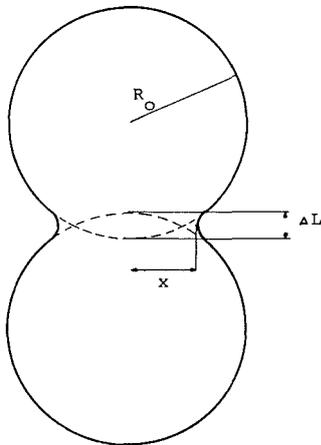


Abb. 3: Geometrie des Kontaktgebietes beim Zusammensintern von zwei Kugeln im Anfangsstadium. Im dargestellten Fall nähern sich die Teilchenzentren an.

3.2.2 ERGEBNISSE AUS DER THEORIE DES SINTERNS

Falls zwei sphärische Partikel aus irgend einem Material zusammensintern, wächst die gemeinsame Berührungsfläche (Abb. 3). Der Materialtransport kann über folgende Mechanismen erfolgen:

- Viskoses Fließen
- Volumendiffusion
- Korngrenzendiffusion
- Oberflächendiffusion
- Materialtransport über die Gasphase
- Plastisches Fließen.

Alle diese Mechanismen sind theoretisch und experimentell untersucht worden, aber fast ausschließlich für das Anfangsstadium, bei dem der Hals zwischen den Kugeln noch sehr klein im Vergleich zur Größe der Kugeln ist. Der zeitliche Ablauf des Sintervorganges läßt sich in diesem Stadium durch folgende Funktion beschreiben:

$$x^n(t) = A(T) \cdot t \quad (3.3)$$

Wobei $x(t)$: Radius der Kontaktfläche in Funktion der Zeit,

$A(T)$: Funktion abhängig von der Temperatur, der Geometrie und den Stoffkonstanten der Teilchen,

n : Potenz, die für einen gewissen Sintermechanismus typisch ist.

Zwei Kugeln, die sich berühren, sintern auch ohne äußere Kraft zusammen; die treibende Kraft ist in diesem Falle die Oberflächenspannung.

Sintern ohne äußere Kraft:

VISKOSES FLIESSEN:

Es ist eine gerichtete Wanderung von Atomen oder Molekülen aus dem Teilcheninnern zum Kontakthals. Im Anfangsstadium gilt:

$$x^2(t) = \frac{3\sigma_{vs} R_0}{2\eta} t \quad (3.4)$$

Wobei σ_{vs} : Oberflächenspannung

η : Viskositätskoeffizient.

Die Annäherung der Teilchen erfolgt nach:

$$\Delta L = \frac{3 \sigma_{vs}}{8 \eta R_0} L_0 t \quad (3.5)$$

Wobei ΔL : Annäherung der Teilchenzentren
 L_0 : Ursprünglicher Abstand der Teilchenzentren.

VOLUMENDIFFUSION:

Hier muß unterschieden werden, ob zwischen den Kugeln eine Korngrenze besteht, oder ob der Hals monokristallin ist. Im Hinblick auf Firn interessiert nur der Fall mit Korngrenze. Die Formel für das Anfangsstadium lautet dann:

$$x^4(t) = 16 D_0 R_0 \frac{\sigma_{vs} \Omega}{kT} t \quad (3.6)$$

Wobei D_0 : Diffusionskoeffizient für Selbstdiffusion
 Ω : Volumen einer Leerstelle
 k : Boltzmann Konstante.

Die Annäherung der Teilchen beträgt:

$$\Delta L^2 = \frac{D_0 \sigma_{vs} \Omega}{k T R_0^3} L_0^2 t \quad (3.7)$$

KORNGRENZENDIFFUSION:

Dieser Mechanismus ist obigem sehr ähnlich, nur daß der Diffusionsstrom nicht im Teilchenvolumen, sondern im Korngrenzgebiet verläuft:

$$x^6(t) = D_k R_0^2 \frac{48 \cdot \sigma_{vs} \cdot \Omega \cdot a}{\pi kT} t \quad (3.8)$$

Wobei D_k : Diffusionskoeffizient für Korngrenzdifffusion
 a : Dicke der Korngrenzschicht.

Die Annäherung der Teilchenzentren beträgt:

$$\Delta L^3 = \frac{3 D_k \sigma_{vs} \Omega a}{4 \pi kT R_0^4} L_0^3 t \quad (3.9)$$

OBERFLÄCHENDIFFUSION:

Es kann sich um Atome oder Moleküle handeln, die zum Kristall gehören, aber an der Oberfläche mobiler sind, oder um sogenannte Ad-Atome, die sich wie adsorbierte Atome oder Moleküle verhalten. Die Formel für das Anfangsstadium lautet:

$$x^7(t) = \frac{28 \cdot \Omega \cdot R_0^3 \sigma_{vs} D_s \delta_s}{kT} t \quad (3.10)$$

Wobei D_s : Koeffizient für Oberflächendifffusion
 δ_s : Dicke der Oberflächenschicht.

Bei diesem Mechanismus nähern sich die Teilchenzentren nicht an.

TRANSPORT ÜBER DIE GASPHASE:

Bei diesem Mechanismus ist zu unterscheiden, ob die freie Weglänge λ der Moleküle in der Dampfphase, bestimmt durch das sie umgebende Gas, groß oder klein gegenüber den linearen Abmessungen des Kontaktgebietes sind. Für den Fall von Schneekörnern ist λ bei Atmosphärendruck rund $6 \cdot 10^{-8}$ m. Das ist klein gegenüber den

linearen Abmessungen bei einem Korndurchmesser von rund 10^{-3} m. Für diesen Fall lautet die Formel für das Anfangsstadium:

$$x^5(t) = \frac{40 \cdot \sigma_{vs} \cdot p_0 R_0^2 d^4}{\pi \cdot (6 \text{ m k T})^{1/2} p^*} t \quad (3.11)$$

Wobei p_0 : Dampfdruck über ebener Fläche

d: Gitterparameter

m: Masse eines Moleküls

p^* : Druck des inertes Gases.

Auch bei diesem Mechanismus nähern sich die Teilchenzentren nicht an.

Sintern unter äußerem Druck

BEI KRIECHEN NACH DEM POTENTIALGESETZ:

Falls wir annehmen, in der Kontaktzone gelte das makroskopische Fließgesetz:

$$\dot{\epsilon} = \beta \cdot \sigma^n \quad (3.12)$$

Wobei $\dot{\epsilon}$: Verformungsrate

β : Von Temperatur abhängige Stoffkonstante

σ : Spannung

n: Zahl zwischen 1 (Newtonsche Flüssigkeit) und ca. 4,5,

dann gilt für das Anfangsstadium:

$$x^{2(n+1)}(t) = 4 \cdot (n+1) \cdot R_0^2 \beta \left(\frac{F}{\pi} \right)^n t \quad (3.13)$$

Wobei F: Kraft auf Kontaktzone.

Die Annäherung der Teilchenzentren erfolgt nach:

$$\Delta L^{n+1} = \beta \frac{n+1}{2^{2n}} \frac{F}{\pi R_0^2} L_0^{n+1} t \quad (3.14)$$

VOLUMENDIFFUSION:

Falls der äußere Druck nicht zu einer plastischen Verformung führt, kann eine druckinduzierte Volumendiffusion wirksam sein. Unter dem Einfluß der Druckspannung an der Kontaktfläche gibt es dort eine Verringerung der Leerstellenkonzentration. Die Druckspannung ist nicht konstant über die Kontaktfläche, sondern im Zentrum am größten. Die druckinduzierte Volumendiffusion für den Fall von zwei zusammensinternden Kugeln im Anfangsstadium hängt ab vom Druckgradienten in der Kontaktzone. Unter der Annahme, die Druckspannung sinke linear von einem Maximalwert im Zentrum der Kontaktfläche auf Null am Rande:

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{1}{x} \right)$$

erhält man:

$$x^4(t) = D_0 \frac{12 \Omega F}{\pi k T} t \quad (3.15)$$

3.2.3 ANWENDUNG AUF DAS SINTERN VON FIRN

Verschiedene der zusammengestellten Mechanismen wurden für das Sintern von Schnee und Firn verantwortlich gemacht. Das Zusammensintern von Eiskügelchen

mit einem Durchmesser zwischen 0,2 und 6 mm beobachtend, hat Kingery (1960) ein Zeitgesetz der Form $x^7(t) = A(T) \cdot t$ erhalten. Daraus schloß er, daß der dominante Mechanismus die Oberflächendiffusion ist (vgl. Formel 3.10). Das Experiment wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, so daß nicht nur die Diffusionskonstante D_s , sondern auch deren Aktivierungsenergie berechnet werden kann. Die Aktivierungsenergie beträgt 1,2 eV (Hobbs, 1974). Dies ist zweimal so groß wie die Sublimationswärme von Eis, und bedeutet, daß die Oberflächendiffusion kaum der dominante Mechanismus sein kann, da die erhaltene Aktivierungsenergie unwahrscheinlich hoch ist. Kuroiwa (1961) hat polykristalline Eiskügelchen von 0,1 mm Durchmesser beim Zusammensintern beobachtet. Er erhielt im Anfangsstadium ein Zeitgesetz der Form $x^5(t) = A(T) t$ und schloß daraus, daß Volumendiffusion der dominante Mechanismus sei. Die Diffusionskonstante, die er erhält, ist aber drei Größenordnungen größer, als der mit andern Methoden gemessene Koeffizient für Selbstdiffusion. Hobbs und Mason (1964) haben das Zeitgesetz für den Mechanismus des Transportes über die Dampfphase für den Fall hergeleitet, daß die freie Weglänge λ klein gegenüber den geometrischen Abmessungen in der Kontaktzone ist (vgl. Formel 3.11). Sie erhielten gute Übereinstimmung dieses Gesetzes mit Experimenten, und es ist heute allgemein akzeptiert, daß dieser Mechanismus im Anfangsstadium des Sinterns von Schnee der dominante ist. Allein dieser Mechanismus kann nicht für die ganze Metamorphose von Schnee über Firn zu Eis dominant sein, da dieser Mechanismus keine Annäherung der Teilchenzentren und damit keine Verdichtung bewirkt. Für verschiedene Stadien des Sinterns von Firn sind demnach verschiedene Mechanismen verantwortlich. In Tabelle 3.2 sind die Zeitgesetze für die verschiedenen Sintermechanismen zusammengestellt, und wo es möglich war, wurden die Werte für Eis eingesetzt, um eine Vorstellung über die Kinetik der Prozesse zu erhalten. Für die Oberflächendiffusion und die Korngrenzdifffusion sind weder die Diffusionskoeffizienten noch die Dicke der aktiven Schicht bekannt. Wilkinson and Ashby (1975) nehmen für die Korngrenzdifffusion an, die aktive Dicke sei gleich dem Burgervektor und die Diffusionskonstante gleich derjenigen für die Selbstdiffusion in Wasser. Der numerische Wert in Tabelle 3.2 wurde danach berechnet, aber in Klammern gesetzt, da diese Annahmen sehr unsicher erscheinen. Insbesondere nahe beim Gefrierpunkt könnte die aktive Schicht bei Korngrenzdifffusion wesentlich größer sein und eine wichtige Rolle spielen.

Der im Sinterstadium 2 dominante Mechanismus muß für die Dichtezunahme des Firnes in Abhängigkeit der Zeit, der Temperatur und des Überlagerungsdruckes verantwortlich sein. Ist es schon für Anfangs- und Endstadium des Sinterns nicht leicht, die dominanten Mechanismen zu bestimmen, ist es für die intermediären Stadien noch viel schwieriger, da die geometrischen Formen des Eises sehr komplex sind. Die Wahl von geeigneten, einfachen geometrischen Formen als Näherung ist denn auch eine Hauptschwierigkeit. Wilkinson and Ashby (1975) glauben, daß Ergebnisse, hergeleitet für eine späte Phase des dritten Sinterstadiums (mit bereits sphärischen Poren) in brauchbarer Näherung auf Sinterstadium 2 extrapoliert werden dürfen. Sie berechnen für ihr Modell die Verdichtung in Funktion von Zeit und Druckspannung für die einzelnen in Frage kommenden Mechanismen und erhalten so sogenannte Druck-Sinterdiagramme („pressure sintering maps“). Der Vergleich der Druck-Sinterdiagramme mit Meßwerten ergibt dann den dominanten Mechanismus. Aufgrund eines Vergleiches mit Meßwerten von Byrd-Station (Antarktis) und Camp Century (Nordgrönland) kommen sie zum Schluß, daß die plastische Verformung durch Kriechen für Sinterstadium 2 und 3 der dominante Mechanismus sei. In der

Tabelle 3.2

	Gesetz	Annäherung d. Teilchen	Gesetz für Eis	Annäherung für Eis
<u>Ohne äussere Kraft</u>				
Viskoses Fliesen	$x^2(t) = \frac{3\sigma_{vs} R_o}{2\eta} t$	$\Delta L = \frac{3\sigma_{vs}}{8\eta R_o} L_o t$	—	—
Volumendiffusion	$x^4(t) = 16 D_o R_o \frac{\sigma_{vs} \Omega}{kT} t$	$\Delta L^2 = \frac{D_o \sigma_{vs} \Omega}{kT R_o^3} L_o^2 t$	$x^4(t) = 2,5 \cdot 10^{-26} t \text{ m}^4 \text{ s}^{-1}$	$\Delta L^2 = 6,3 \cdot 10^{-21} t \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
Korngrenzdifffusion	$x^6(t) = D_k R_o^2 \frac{48\sigma_{vs} \Omega a}{\pi kT} t$	$\Delta L^3 = \frac{3D_k \sigma_{vs} \Omega a}{4\pi kT R_o^4} L_o^3 t$	$(x^6(t) = 2,2 \cdot 10^{-38} t \text{ m}^6 \text{ s}^{-1})$	$(\Delta L^3 = 3,4 \cdot 10^{-31} t \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})$
Oberflächendifffusion	$x^7(t) = \frac{28\Omega R_o^3 \sigma_{vs} D_s \delta_s}{kT} t$	keine Annäherung	—	keine Annäherung
Stofftransport über Dampfphase	$x^5(t) = \frac{40\sigma_{vs} p_o R_o^2 a^4}{\pi(6mkT)^{1/2} p} t$	keine Annäherung	$x^5(t) = 2,1 \cdot 10^{-32} t \text{ m}^5 \text{ s}^{-1}$	keine Annäherung
<u>Mit äusserer Kraft</u>				
Im Flieessbereich	$x^8(t) = 16R_o^2 \beta \left(\frac{F}{\pi}\right)^3 t$	$\Delta L^4 = \frac{\beta}{16} \left(\frac{F}{\pi R_o^2}\right)^3 L_o^4 t$	$x^8(t) = 2,1 \cdot 10^{-32} F^3 t \frac{\text{m}^8}{\text{sN}^3}$	$\Delta L^4 = 1,3 \cdot 10^{-21} F^3 t \frac{\text{m}^4}{\text{sN}^3}$
Druckinduzierte Volumendifffusion	$x^4(t) = 12D_o \frac{\Omega F}{\pi kT} t$	$\Delta L^2 = \frac{3 D_o \Omega F}{4\pi kT R_o^3} L_o^2 t$	$x^4(t) = 6,0 \cdot 10^{-23} F t \frac{\text{m}^4}{\text{sN}}$	$\Delta L^2 = 1,5 \cdot 10^{-20} \cdot F \cdot t \frac{\text{m}^2}{\text{sN}}$

B. Stauffer

von ihnen gewählten, für Glaziologen ungewohnten Darstellung $\dot{\rho}(\rho, \sigma)$ ist aber die Größe der Abweichungen sehr schwierig abzuschätzen. In dieser Arbeit wurden die Werte nach ihren Formeln für Volumendiffusion und bei plastischer Verformung für $T = -30^\circ \text{C}$ neu berechnet und mit den Werten, berechnet nach der semiempirischen Formel von Herron and Langway (1980), verglichen (Abb. 4). Die semiempirische Formel von Herron zeigt ausgezeichnete Übereinstimmung mit den Werten von zahlreichen Stationen der Antarktis und von Grönland und eignet sich bestens für den Test von theoretischen Modellen.

Durch Variation der Parameter für die mittlere Diffusionsdistanz respektive für die Konstante A im Fließgesetz für Eis, läßt sich bei den theoretischen Modellen erreichen, daß die berechnete Dichte in zwei Tiefen einen gewünschten Wert annimmt. Für die in Abb. 4 dargestellten Ergebnisse wurden die Konstanten so gewählt, daß die berechneten Dichten in 10 m und in 100 m Tiefe mit den beobachteten übereinstimmen. Die mittlere Diffusionsdistanz beträgt dann 10^{-3} m , was nicht unvernünftig ist; die Konstante A im Fließgesetz beträgt $A = 5 \cdot 10^{-9} \text{ MPa}^{-3} \text{ s}^{-1}$, anstatt wie erwartet rund $8,7 \cdot 10^{-9} \text{ MPa}^{-3} \text{ s}^{-1}$. Trotz dieser Anpassung der Konstanten ist die Übereinstimmung nicht sehr gut. Die Dichtezunahme erfolgt in Wirklichkeit in geringeren Tiefen rascher als nach den Berechnungen. So wird beispielsweise die Dichte $\rho' = 600 \text{ Mg m}^{-3}$ in 25 m Tiefe erreicht, nach der Berechnung mit Volumendiffusion aber erst in 35 m, und nach der plastischen Verformung erst in 50 m Tiefe. Es wäre demnach ein voreiliger Schluß, den Mechanismus der Kriechverformung

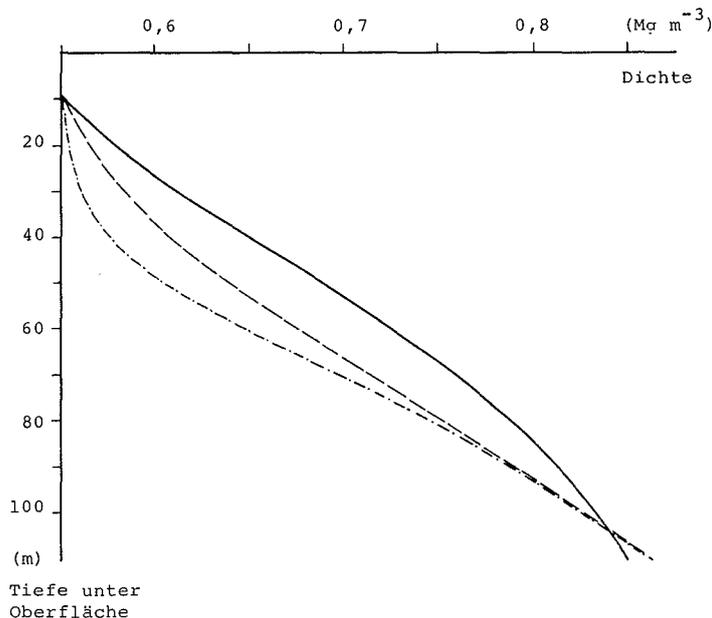


Abb. 4: Vergleich der Dichte in Abhängigkeit der Tiefe bei -30°C und einer jährlichen Akkumulation von $0,3 \text{ m W. ä.}$

- nach empirischer Formel
- - - bei Volumendiffusion
- . - . bei plastischer Verformung

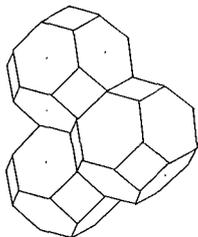
oder der Volumendiffusion als den dominanten Mechanismus zu postulieren, und die andern Mechanismen als verantwortlich, beispielsweise für das Abschnüren der Porenkanäle, auszuschließen.

3.2.4 DAS SCHLIESSEN DER PORENKANÄLE BEIM ÜBERGANG VON FIRN ZU EIS

Im Folgenden werden einige Modelle diskutiert, die zu erklären versuchen, wie es zum Porenabschluß kommt und wie groß die Restporosität ist.

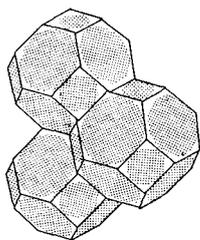
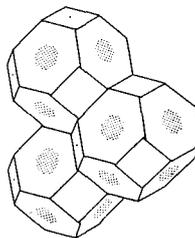
EINFACHES GEOMETRISCHES MODELL

Dieses Modell geht von der Näherung aus, daß sich zu Beginn uniform große Eiskügelchen in einer regulären Packung befinden. Nach Morgan (1954) gibt es fünf verschiedene reguläre Packungen für uniforme Kugeln (Tabelle 3.3). Eine Verdichtung soll nach dem geometrischen Modell so erfolgen, daß dort wo sich die Kugeln berühren, kreisförmige Kontaktflächen entstehen und immer größer werden. Zusätzlich wird angenommen, daß die Oberflächen, die nicht zu einer Kontaktfläche gehören, in jedem Stadium sphärisch sind. Die Entwicklung des Sinterns ist in Abb. 5 für den Fall der raumzentrierten Packung veranschaulicht. Aus dieser Figur ist auch ersichtlich, daß das Porenvolumen dann in einzelne Gebiete isoliert wird, wenn sich die kreisförmigen Kontaktflächen alle gegenseitig berühren, was bei drei Packungsarten erfolgt. Das verbleibende Porenvolumen und damit die Porosität bei Porenabschluß kann für diese regulären Packungsarten berechnet werden. Die Resultate



Es wird von einer raumzentrierten Packung gleich großer Kugeln ausgegangen. Zu Beginn berühren sich die Kugeln gegenseitig in je 8 Punkten.

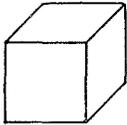
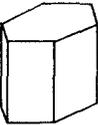
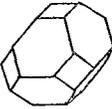
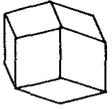
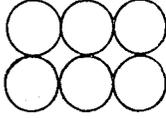
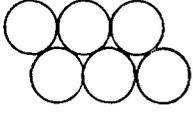
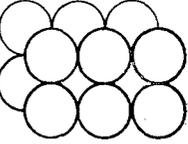
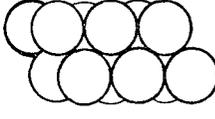
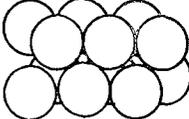
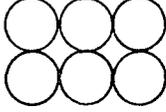
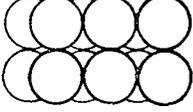
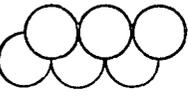
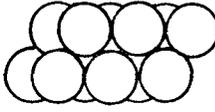
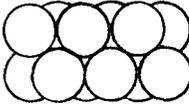
Später haben sich die 8 Berührungsstellen zu Kontaktkreisen entwickelt. Durch die Verdichtung verursacht entstehen 6 weitere Berührungspunkte mit Nachbarkugeln.



Am Ende vom Sinterstadium 2 berühren sich alle benachbarten Kontaktkreise. Das Porenvolumen in den Ecken der Tetrakaidekaeder wird isoliert.

Abb. 5: Entwicklungsstufen im Sinterstadium 2 beim geometrischen Modell.

Tabelle 3.3: Reguläre Packungen gleich großer Kugeln

Packungsart	Kubisch	Orthorhombisch	Raumzentriert	Tetragonal	Rhomboedrisch
Anzahl berührende Kugeln:	6	8	8	10	12
Porosität in %	47,64	39,54	31,98	30,19	25,95
Porosität bei Isolierung der Poren in %	3,49	—	0,55	—	3,59
Form der Einheitszelle:	Würfel	Prisma	Tetraikaidekaeder	Abgeektes Prisma	Rhombendodekaeder
					
Grundriß der Packung von 12 Kugeln					
Aufriß der Packung von 12 Kugeln					

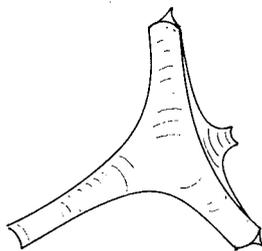
Luftschluß in Eis

sind in Tabelle 3.3 angegeben. Die raumzentrierte Packung genießt eine Vorzugsstellung. Kugeln raumzentriert gepackt haben eine Raumfüllung („green density“) von 0,605. Falls Kugeln uniformer Größe zufällig gepackt werden, beträgt die mittlere Raumfüllung 0,636 (Gotoh, 1974), was näherungsweise mit obigem Wert übereinstimmt. Das raumfüllende Polyeder, das zur orthorhombischen Packung gehört, ist das abgeeckte Oktaeder, oft Tetrakaidekaeder genannt, das in vielen Fällen eine gute Näherung für die Form von Zellen in Pflanzen und Schäume und von Kristallen in gesinterten Materialien ist (Desch, 1919).

Wie die Ergebnisse für die Endporositäten in Tabelle 3.3 zeigen, sind die Werte für alle Packungen wesentlich kleiner als die Porosität beim Übergang von Firn zu Eis ($10,6 \pm 0,3\%$).

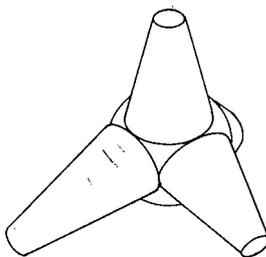
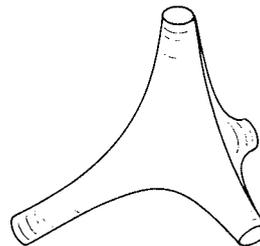
MODELL VON BEERÉ

Beim rein geometrischen Modell sind die einzelnen Teile des Porenvolumens scharfkantige Gebilde (Abb. 6a). Beeré hat darauf hingewiesen, daß unter der Wirkung der Oberflächenspannung solche scharfkantigen Gebilde mit großer Oberfläche unwahrscheinlich sind (Beeré, 1973). In seinem Modell geht er zunächst von der raumzen-



a. Porenform nach dem rein geometrischen Modell

b. Porenform unter dem Einfluß der Oberflächenspannung.



c. Näherung der Form b. Körper besteht aus dem Teil einer Kugel und aus 4 aufgesetzten stumpfen Kegeln.

Abb. 6: Formen des Porenkörpers im zweiten Sinterstadium, im Knoten an einer Ecke des Tetrakaidekaeders.

trierten Packung uniformer Kugeln aus. Er nimmt an, daß die scharfen Kanten durch den Einfluß der Oberflächenspannung abgerundet werden, so daß die Poren-teile ungefähr aussehen wie in Abb. 6b dargestellt. Die gesamte Porenoberfläche soll also lokal, zumindest angenähert, eine Minimalfläche sein. Es ist nicht bekannt, ob eine solche Minimalfläche mit dieser Struktur überhaupt existiert und ihre Volumen-berechnung wäre, sofern möglich, sehr mühsam. Beeré nähert deshalb den Poren-körper an durch einen sphärischen Körper im Knotenpunkt mit vier aufgesetzten stumpfen Kegeln (Abb. 6c). Das Isolieren der Poren erfolgt, wenn der Radius des kleinen Kreises des Kegelstumpfes Null wird. Beeré hat diese Näherung für ver-schiedene Porositäten und Halsdurchmesser (Durchmesser des kleinen Kreises des Kegelstumpfes) berechnet und kommt zu folgenden Ergebnissen:

- Für eine Porosität von über ca. 10 % existiert ein Zustand mit endlichem Hals-durchmesser, der ein Minimum der Oberfläche darstellt.
- Für Porositäten unter ca. 10 % existiert dieses Minimum nicht.

In Abb. 7 ist die freie Oberfläche in willkürlichen Einheiten in Funktion des Hals-durchmessers für verschiedene Porositäten aufgetragen. Die Werte wurden alle neu berechnet, und wie man aus Abb. 7 ersieht, erhalten wir erst ein Minimum für Porosi-täten über ca. 18 %. Die Ursache für diese Minima liegt in der Tatsache, daß zylinder-förmige Membranen, vom Standpunkt der Oberflächenspannung her gesehen, in-stabil werden, falls das Verhältnis Länge zu Durchmesser zu groß wird. Wird bei-

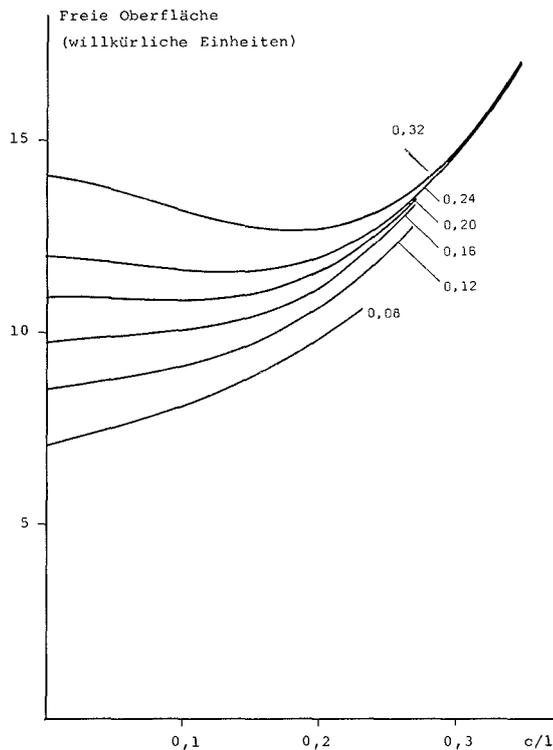


Abb. 7: Freie Oberfläche bei gegebener Porosität in Funktion des Verhältnisses: Radius des kleinen Kreises des Kegelstumpfes c zu Abstand zwischen zwei Knoten l . Die Porosität ist Kurvenparameter.

spielsweise zwischen zwei kreisrunden Drahtingen eine Seifenhaut aufgespannt, formt sich diese zu einem Rotationskatenoid (Boys, 1911). Das Rotationskatenoid ist aber nur dann eine stabile Minimalfläche, wenn das Verhältnis Abstand der Drahtringe zu Radius der Drahtringe kleiner als 2,4 ist (Begründung im Anhang). In Beerés Näherung entsprechen zwei aneinandergrenzende Kegelstumpfe einem Rotationskatenoid. Falls man die Kegelstumpfe durch Rotationskatenoide ersetzt, kann man mit dieser etwas verfeinerten Näherung die kleinstmögliche Porosität für eine zusammenhängende Oberfläche direkt berechnen. Die Rechnung ist im Anhang durchgeführt. Das Resultat für die raumzentrierte Struktur lautet 21,44 %, für die kubische Struktur 38 %. Die Porosität hängt also stark von der Art der Packung ab. Dies tut aber dem Modell keinen Abbruch, da sich herausstellen wird, daß Tetrakaidekaeder auch für Kristalle im Eis eine gute Näherung der Form sind, wie das Desch für andere Sintermaterialien (Desch, 1919) festgestellt hat. Es ist mathematisch sehr reizvoll herauszufinden, ob es für die orthorhombische Struktur eine Minimalfläche im strengen Sinne, mit verschwindender mittlerer Krümmung gibt, und wenn ja, für welche Porositäten. Für den Fall des Sinterns von Firn zu Eis hat dieses Resultat jedoch nur geringe Bedeutung. Da die raumzentrierte Struktur die wirklichen Verhältnisse nur in grober Näherung beschreibt, ist, selbst wenn eine Minimalfläche in strengem Sinne existiert, sicher Beerés Körper immer noch eine bessere Minimalfläche, als die wirklichen Porenformen im Firn. Die Frage, die hier im Vordergrund steht, ist die, ob die Oberflächenspannung die ihr zugeschriebene dominante Bedeutung hat und ob die raumzentrierte Struktur eine brauchbare Näherung ist.

Die Raumbfüllung, bei der die Poren nach diesem Modell isoliert werden, ist unabhängig von Materialkonstanten, solange wir die Korngrenzflächenenergie vernachlässigen. Der Einfluß dieser Energie auf das Modell kann leicht abgeschätzt werden. Die Korngrenzflächenspannung führt dazu, daß dort wo freie Oberflächen und Korngrenzflächen aufeinandertreffen, sie dies in einem ganz bestimmten Winkel tun. Dieser Winkel θ_{vs} ist wie folgt mit dem Verhältnis Oberflächenspannung zu Korngrenzflächenspannung $\frac{\sigma_{vs}}{\sigma_{gb}}$ verknüpft:

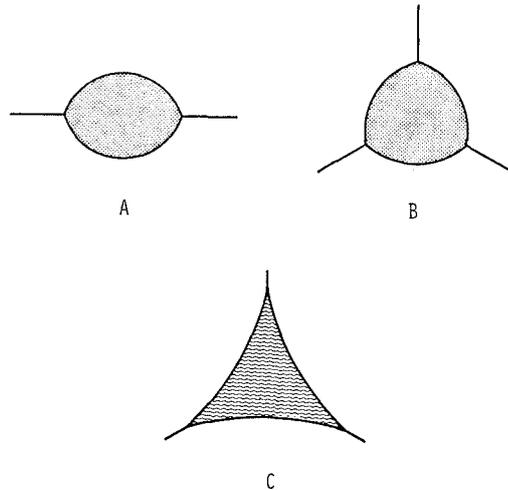
$$\frac{\sigma_{vs}^2}{\sigma_{gb}^2} = \frac{1}{2 \cos(\theta_{vs}/2)} \quad (3.16)$$

Der Winkel θ beträgt für Eis ca. 145° (Hobbs, 1974, S. 438). Bei der raumzentrierten Struktur grenzen drei Kristalle an einen Porenkanal, somit münden auch drei Grenzflächen in ihn. Der Kanalquerschnitt ist dann nicht kreisrund, sondern besteht aus drei Kreissektoren. In Abb. 8 ist der Querschnitt für den Fall von Eis aufgetragen. Der Unterschied zum kreisrunden Querschnitt ist gering.

MODELL VON COBLE (COBLE, 1961)

Das Modell geht von der Annahme aus, daß sich die Porenkanäle durch den Mechanismus der Volumendiffusion schließen. Es wurde verschiedentlich in der glaziologischen Literatur zitiert (Gow, 1975; Wilkinson and Ashby, 1975) und soll hier kurz diskutiert werden. Auch Coble geht von der raumzentrierten Packung aus und nimmt an, daß die ursprünglich sphärischen Teilchen allmählich die Form von Tetrakaidekaedern annehmen. Er nähert die Kanäle, anstatt durch zwei stumpfe Kegel mit der Einschnürung in der Mitte, durch gerade Zylinder an. Um die Schließungsrate der Zylinder durch Volumendiffusion zu berechnen, vernachlässigt er

Abb. 8: Form von Querschnitten
 A einer mit Luft gefüllten Luftblase zwischen zwei Eiskristallen. Schnitt Ebene senkrecht zur Kristallgrenzfläche.
 B eines mit Luft gefüllten Porenkanals zwischen drei Eiskristallen. Schnitt Ebene senkrecht zur Kanalachse.
 C eines mit Wasser gefüllten Porenkanals zwischen drei Eiskristallen. Schnitt Ebene senkrecht zur Kanalachse.



Randeffekte (Berechnung für unendlich lange Zylinder) und macht einige Annahmen über den Gradienten der Fehlstellen in Funktion des Abstandes von der Porenoberfläche. Die zylinderförmigen Poren schließen sich nach seiner Berechnung gemäß:

$$r^2(t) = r_0^2 - 10 \frac{D a_0^3 \sigma_{vs}}{l k T} t \tag{3.17}$$

- Wobei D: Selbstdiffusionskoeffizient
- a_0^3 : Volumen einer Leerstelle
- σ_{vs} : Oberflächenenergie
- l: Länge der Pore
- k: Boltzmannkonstante
- T: Temperatur
- t: Zeit
- $r(t)$: Radius des Porenkanals zur Zeit t.

Falls man die Werte für Eis einsetzt, kommt man zu sehr langen Schließungszeiten. Ein Kanal von 1 mm Länge und 0,1 mm Radius würde 20.000 Jahre benötigen, bis er vollständig geschlossen ist. Im Firn sind die Radien der Porenkanäle rund zwei Größenordnungen größer als in der Pulvermetallurgie. Coble (1961) zitiert als Vergleich mit Experimenten auch Proben, die unter Druck gesintert werden. Es ist aber fraglich, ob seine Berechnung auf diesen Fall angewandt werden darf. Entweder verursachen die druckinduzierten Spannungen über die elastische Kompression eine Veränderung der Fehlstellendichte im Falle, daß plastische Verformung vernachlässigt werden kann, oder dann muß diese plastische Verformung mitberücksichtigt werden. Falls das plastische Fließen nach Glens Gesetz erfolgt, gibt Lliboutry (1964) folgende Lösung für die Schließung eines zylinderförmigen Kanals an:

$$\frac{dr}{dt} = r \left(\frac{p}{n A} \right)^n \tag{3.18}$$

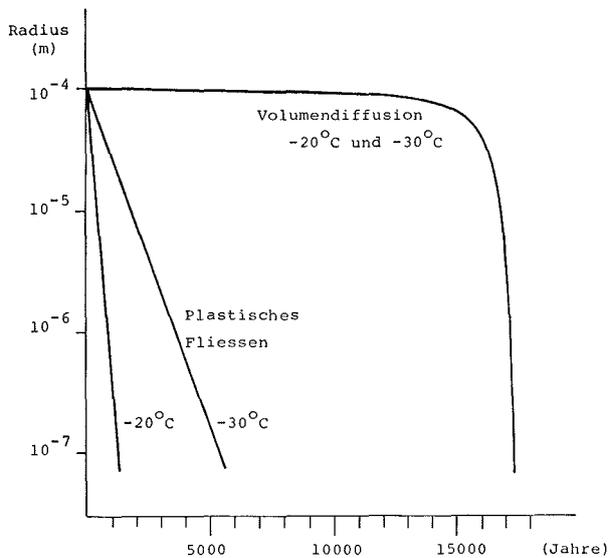


Abb. 9: Schließungsraten für einen zylinderförmigen Kanal. Länge des Kanals: 1 mm, Radius: 0,1 mm. Volumendiffusion nach Formel 3.17, plastisches Fließen nach Formel 3.18 berechnet.

Wobei r : Radius des zylindrischen Kanals
 p : Hydrostatischer Druck im Eis
 n : Potenz, entspricht n in Glens Gesetz (~ 3)
 A : Konstante.

Diese Lösung hat die Eigenart, daß der Radius des zylinderförmigen Kanals nur asymptotisch gegen Null geht. In Abb. 9 sind die Schließungsraten für einen zylinderförmigen Kanal mit 0,1 mm Radius, einer Länge von 1 mm bei einer Eistemperatur von -20°C und von -30°C und einem hydrostatischen Druck von $5 \cdot 10^5$ Pa aufgetragen. Die Volumendiffusion wurde nach der Formel von Coble (Formel 3.16) berechnet. Druckinduzierte Veränderungen der Fehlstellenkonzentration wurden nicht berücksichtigt. Durch eine Kombination der beiden Mechanismen kann ein Kanal in Eis von -20°C in rund 900 Jahren in Eis von -30°C in 2000 Jahren geschlossen werden.

MODELL VON BARRETT UND YUST

Barrett and Yust (1967) glauben, daß die Modelle, die von uniformen sphärischen Teilchen in regulärer Packung ausgehen, nur eine ungenügende Näherung der Sintervorgänge bringen und zu falschen Ergebnissen führen. Aus den Resultaten ihrer Untersuchungen ziehen sie folgende Schlüsse:

- Die Porenformen im zweiten Sinterstadium bei gegebener Porosität sind weitgehend unabhängig von der Form der ursprünglichen Körner.
- Die Porenformen sind in diesem Stadium auch unabhängig von der ursprünglichen Dichte und damit unabhängig von der Packungsart.
- Das Porenvolumen wird bei weiterem Anwachsen der Dichte ungleichmäßig gefüllt. Während einige Abschnitte des Porenvolumens drastisch schrumpfen, bleiben andere fast unverändert (im Gegensatz zu Beerés und Cobles Modell einer gleichmäßigen, homogenen Schrumpfung!). Die netzartige Verbindung des Porenvolumens durch Kanäle bleibt deshalb lange erhalten, da sich wohl

schon früh dünne verwundene Kanäle schließen, aber genügend gerade dicke Kanäle übrig bleiben, um das Verbundnetz aufrecht zu erhalten.

Um diesen letzten, sehr qualitativ formulierten Punkt etwas genauer zu erfassen, ordnen Barrett and Yust jedem Punkt des Porenvolumens eine „proximity-number“ zu. Die „proximity-number“ eines Punktes charakterisiert den Abstand dieses Punktes zur nächsten Oberfläche, gemittelt über alle Richtungen. Sie entspricht also dem Volumen aller geraden Linien, die von P ausgehen und beim ersten Zusammentreffen mit einer Oberfläche enden. Die Autoren postulieren, daß die Teile des Porenvolumens mit den kleinsten Proximity-Nummern vorrangig aufgefüllt werden und verschwinden. Dies ist einleuchtend, da kleine Proximity-Nummern mit großer mittlerer Krümmung zusammenhängen. Trotz der Einführung dieser Proximity-Nummern kann weder die Dichte noch der Zeitpunkt berechnet werden, bei denen die Isolation der Poren erfolgt.

VERGLEICH EXPERIMENTELLER ERGEBNISSE MIT DEN MODELLEN

Als eine der Hauptaufgaben der Modelle wurde in Abschnitt 3.2.1 verlangt, daß sie die relativ konstante Porosität beim Übergang von Firn zu Eis erklären. Eine mögliche Ursache für die Konstanz gibt das Modell von Beeré, nur ist die in dieser Arbeit errechnete Porosität rund ein Faktor 2 größer als die beobachtete. Nun sollen aber noch einige weitere experimentelle Ergebnisse aufgeführt und anschließend mit den Modellen verglichen werden.

An Firnproben aus verschiedenen Tiefen von North Central, (74° 37' N, 39° 36' W) Nordgrönland, wurde der Luftgehalt gemessen. Die Proben wurden im Sommer 1977 im Rahmen von GISP (Greenland Ice Sheet Program) von einem dänisch-amerikanischen Team durch Kernbohrungen bis 100 m Tiefe gewonnen. Die Ergebnisse der Luftgehaltmessungen sind in Abb. 14 dargestellt. Die Schlußfolgerungen aus diesen Messungen sind: Der Einschluß der Luft erfolgt hauptsächlich in einer Tiefe zwischen 60 m und 75 m. Dieser Tiefenabschnitt von 15 m entspricht einem Altersunterschied von ca. 110 Jahren. Es ist somit nur bedingt gerechtfertigt, näherungsweise anzunehmen, daß das Einschließen der Luft in einer bestimmten Tiefe bei einer bestimmten Dichte erfolge.

Eine kleine Menge Luft ist in den Schnee- und Firnkörnern seit der Deposition als Schnee eingeschlossen. Diese Luftmenge beträgt für North Central rund 1,5 $\mu\text{l g}^{-1}$ Firn. Die Luft muß entweder molekular im Eis gelöst oder in sehr kleinen Mikroblassen eingeschlossen sein.

In der Praxis ist es sehr schwierig, durch direkte Beobachtungen festzustellen, in welcher Tiefe und bei welcher Dichte genau der Porenabschluß erfolgt. Die genauesten Resultate dafür erhält man aus Messungen des Luftgehaltes in frisch gebildetem Eis.

Es gilt:

$$V(\text{STP}) = \left(\frac{1}{\rho'} - \frac{1}{\rho_E} \right) \frac{T^* p'}{p^* T'} + V'' \quad (3.19)$$

Wobei V'' : Gasvolumen, das in den Firnkörnern schon eingeschlossen ist

T^* : Normal Temperatur (273°K)

p^* : Normaldruck (101 325 Pa)

T' : Temperatur am Ort des Porenabschlusses

p' : Luftdruck am Ort und zur Zeit des Porenabschlusses

ρ_E : Dichte von Eis

ρ' : Dichte des Firnes bei Porenabschluß.

Tabelle 3.4 Dichte, Porosität und Porenvolumen beim Übergang von Firn zu Eis für verschiedene Orte nach D. Raynaud (1977)

Station	Mittlere Jahres- temperatur (0° C)	Dichte (kg m ⁻³)	Porosität	Porenvolumen (m ³ kg ⁻¹)
Byrd Station	— 28	821	0,108	1,31 10 ⁻⁴
Camp Century	— 24	820	0,109	1,33 10 ⁻⁴
Devon Island	— 24	822	0,106	1,30 10 ⁻⁴
Site 2	— 25	824	0,104	1,27 10 ⁻⁴

Falls T' und p' bekannt sind oder geschätzt werden können, und V' gemessen wird, kann ρ' berechnet werden. In Tabelle 3.4 ist ρ' für verschiedene Orte angegeben (Raynaud, 1977).

Wie schon erwähnt handelt es sich bei diesen Werten um Mittelwerte. Einzelmessungen an Proben von 20 g ergeben Abweichungen vom Mittelwert bis zu 5%. Durch Proben von 300 g werden die Schwankungen nicht wesentlich reduziert (Berner u. a., 1979). Während Raynaud (1977) noch annimmt, daß die Abweichungen rein statistisch sind, konnten Lebel (1979) und Berner u.a. (1979) zeigen, daß die Schwankungen systematisch sind und mit großer Wahrscheinlichkeit mit den Jahreszeiten schwanken (vgl. Abb. 3 in Stauffer 1981).

Gow (1975) gibt folgendes Zeitgesetz für das Wachstum der Kristalle an:

$$D^2 = D_0^2 + Kt \quad \text{mit: } K = K_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3.20)$$

Wobei D^2 : Fläche des Kristalls im Dünnschnitt in mm²

D_0^2 : Anfängliche Fläche des Kristalls in mm²

K_0 : ca. $3 \cdot 10^7$ mm² year⁻¹

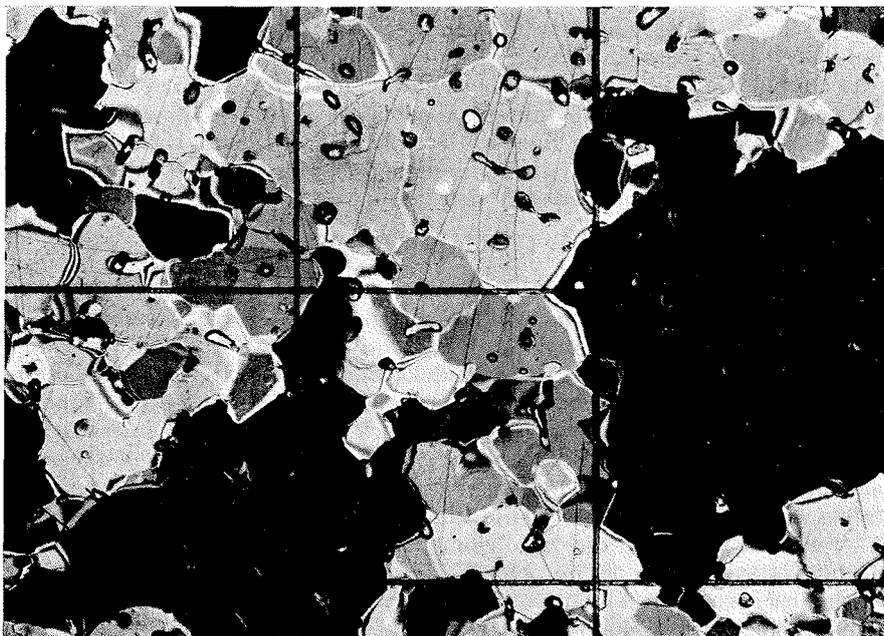
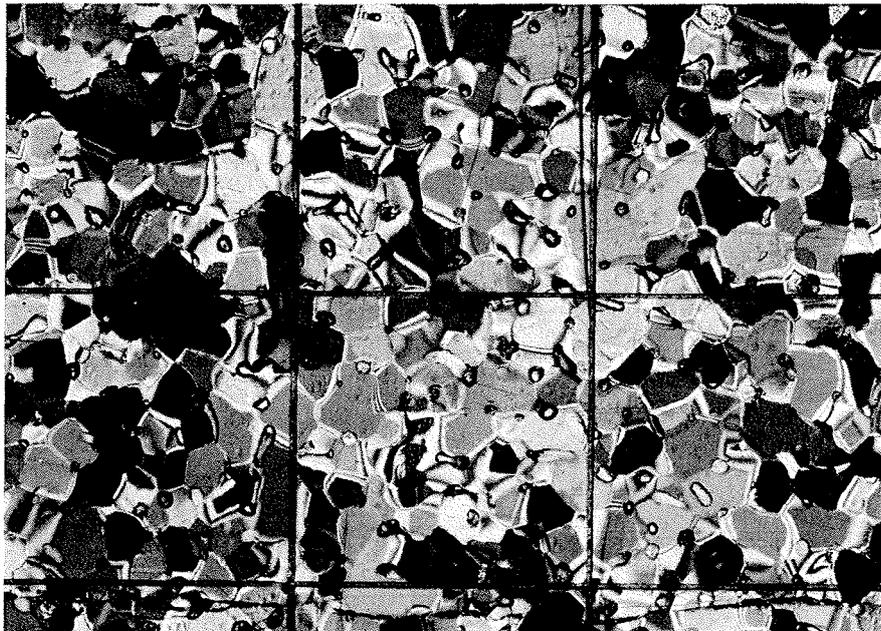
E : Aktivierungsenergie (ca. $48,6 \cdot 10^3$ J mol⁻¹)

R : Universelle Gaskonstante

T : Temperatur in K.

Beim Übergang von Firn zu Eis beträgt die mittlere Kristallfläche im Dünnschnitt nach Gow (1975) zwischen 2,5 und 4 mm².

Die Blasendichte beträgt rund 250 Blasen pro cm³ (Gow, 1968). Falls die Kristallformen näherungsweise Tetrakaidekaeder sind, was, wie später gezeigt wird, keine unbegründete Annahme ist, beträgt das Kristallvolumen berechnet aus den Schnittflächen rund 8 bis 12 mm³. Somit kommen rund 2–3 Blasen auf einen Kristall. Gow gibt an, es treffe rund 1 Blase auf einen Kristall, da er für die Berechnung des Kristallvolumens eine zu grobe Näherung verwendete. In Abb. 10 sind zwei Dünnschnitte einer Eisprobe von Camp Century (77° 10' N, 61° 08' W) aus 90 m Tiefe dargestellt. Die beiden Proben, aus denen die Dünnschnitte angefertigt wurden, liegen nur 10 cm auseinander. Die Probe oben weist relativ kleine Kristallflächen mit einfachen Formen auf, und die Luftblasen befinden sich an den Kristallgrenzen, wie zu erwarten ist meist dort, wo sich im Dünnschnitt drei Kristalle treffen. Die unten abgebildete Probe weist sehr große Kristalle mit komplizierten Formen auf, und viele Luftblasen sind bereits im Kristall eingeschlossen. Die Blasen in den Kristallen scheinen meist sphärisch zu sein, es finden sich jedoch auch noch kanal-förmige Blasen darunter, die teilweise Einschnürungen haben. Unter dem Einfluß der Oberflächenspannung teilen sich diese schlauchähnlichen Blasen in mehrere



10 mm

Abb. 10: Dünnschnitt von zwei Eisproben von Camp Century aus 90,3 (oben) respektive 90,4 m Tiefe (unten).

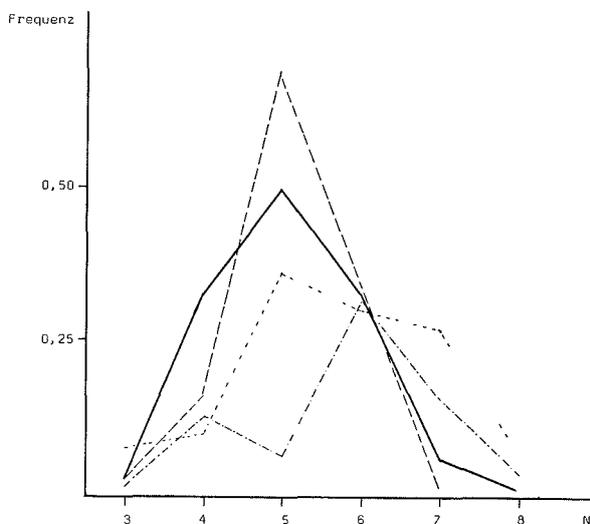


Abb. 11: Frequenz von Polygonen mit n Ecken in einer Schnittebene durch Material bestehend aus:

— polykristallinem Eis
 - - - β -tetrakaidekaedern (Underwood, 1970)
 Tetrakaidekaedern
 - . - . rhombischen Dodekaedern

sphärische. Für beide abgebildeten Dünnschnitte wurde die mittlere „intercept-length“ geschätzt, indem auf zufällig verteilten Strecken die Anzahl Schnittpunkte mit Kristallgrenzen gezählt wurden.

Für die Probe von Abb. 10 (oben) beträgt die mittlere „intercept-length“ $d' = 1,7$ mm und für die in Abb. 10 (unten) abgebildete Probe ist $d' = 3,2$ mm. Unter der Annahme, daß die Form der Kristalle Tetrakaidekaeder sind, beträgt die mittlere „intercept-length“ $1,69 l$, wobei l die Kantenlänge des Körpers ist (Underwood, 1970). Das Volumen eines Tetrakaidekaeders beträgt:

$$V = 11,314 l^3 = 2,34 d'^3 \quad (3.21)$$

Damit beträgt das geschätzte mittlere Volumen für die Kristalle in Abb. 10 (oben) $11,5 \text{ mm}^3$ und für diejenigen von Abb. 10 (unten) $76,7 \text{ mm}^3$. Nun ist noch zu zeigen, daß Tetrakaidekaeder eine brauchbare Näherung für die Form der Kristalle sind. Wird aus einem Körper, der aus Tetrakaidekaedern besteht, in zufälliger Weise ein Dünnschnitt herausgetrennt, werden die Kristalltrennlinien auf diesem Dünnschnitt Polygone mit 3 bis 8 Ecken bilden. Nach Desch (Desch, 1919; Underwood, 1970) werden die Polygone im Mittel in einer ganz bestimmten Häufigkeitsverteilung, wie sie in Abb. 11 dargestellt ist, auftreten. Für einen Dünnschnitt mit kleinen Kristallen wurden für jeden Kristall die Anzahl Seiten (Anzahl der direkten Nachbarkristalle) gezählt und dann die Häufigkeit der vorkommenden Polygone bestimmt. Die Häufigkeitsverteilung ist in Abb. 11 ebenfalls eingezeichnet. Aufgrund eines Vergleiches ist es zumindest nicht auszuschließen, daß die Kristalle im Eis näherungsweise die Form von Tetrakaidekaedern haben, wie das die Modelle von Beeré und Coble verlangen.

Ganz offensichtlich gilt dies aber für die Eisprobe, die in Abb. 10 (unten) abgebildet ist, nicht. Wahrscheinlich ist hier ein sogenannter „discontinuous growth“ aufgetreten. Es ist möglich, daß dieses wilde Wachstum noch am Ende des Sinterstadium 2 stattgefunden hat. Diese Art Wachstum wird auch in der Pulvermetallurgie angetroffen, und Coble bemerkt zu seinem Modell ausdrücklich, daß es für diesen Fall

nicht anwendbar ist. Die Ursache für dieses wilde Kristallwachstum ist nicht genau bekannt. Coble (1961) vermutet, daß es dann auftritt, wenn lokal gewisse Hemmnisse für ein normales Kristallwachstum (Staub, Verunreinigungen) plötzlich wegfallen, oder wenn ein gewisses Gebiet, das keine solche Hemmnisse hat, umgeben ist von Gebieten mit solchen Verunreinigungen.

Der Vergleich aller Ergebnisse mit den Modellen führt zu folgenden Schlüssen:

- Beerés Modell gibt eine elegante Erklärung für einen hohen Wert und die Konstanz der Porosität beim Übergang von Firn zu Eis. Die errechnete Porosität ist aber rund einen Faktor 2 zu hoch. Die erwartete Blasendichte beträgt 6 Blasen pro Kristall, anstelle der 2—3 Blasen, die beobachtet werden. Es macht fast den Anschein, als daß nur in einem Teil der Ecken der Tetrakaidekaeder Poren isoliert werden. Das Modell selbst kann keine Erklärung geben, weshalb die Luft aus einzelnen Poren vor dem Abschluß entweichen könnte. Es kann Abweichungen von der errechneten Porosität, damit auch von Saisonschwankungen, nicht erklären. Das Phänomen des „discontinuous crystal growth“ wird nicht berücksichtigt.
- Das Modell von Coble tut sich schwer mit einer Erklärung, weshalb die mittlere Porosität so konstant ist. Dafür wartet es gleich mit zwei möglichen Erklärungen für saisonale Schwankungen der Porosität bei Porenabschluß auf. Eine erste Ursache könnten Schwankungen der Kristallgröße sein. Nach Formel 3.16 hängt die Schließungsrate bei Volumendiffusion von der Länge des Kanals ab. Je kürzer der Kanal, respektive je kleiner der Kristall, desto größer ist die Schließungsrate. Danach erwartet man für kleinere Kristalle eine größere Restporosität und im Eis dann einen höheren Luftgehalt.
Eine zweite Ursache kann in der Änderung der Diffusionskonstanten infolge von Schwankungen von Verunreinigungen liegen. Größere Verunreinigungen haben meist größere Diffusionskonstanten zur Folge (Hobbs, 1974). Dies führt zu einem rascheren Schließen der Kanäle und damit ebenfalls zu erhöhten Luftgehalten im Eis. Coble hält ausdrücklich fest, daß sein Modell nicht anwendbar ist, falls „discontinuous crystal growth“ auftritt.
- Das Modell von Barrett und Yust bietet prinzipiell keine Alternative zu den beiden obgenannten Modellen, da es keine Möglichkeit liefert, das endgültige Schließen der Poren in Funktion der Zeit, des Überlagerungsdruckes oder der Dichte des Firns zu berechnen. Es erklärt qualitativ, weshalb an gewissen Ecken der Tetrakaidekaeder keine Blasen eingeschlossen werden. Die „proximity number“ der offenen Poren bei diesen Ecken war danach schon zu Beginn kleiner als dort, wo schlußendlich Blasen isoliert werden. Ein Modell, das von einer regulären Struktur und von uniform großen Porenkanälen, welcher Form auch immer, ausgeht, wird somit weder erlauben, die mittlere Restporosität zu berechnen, noch die Ursache für periodische Abweichungen von dieser Porosität zu erklären. Um das Problem zu lösen, muß die statistische Verteilung von Parametern wie der „proximity number“, der mittleren Oberflächenkrümmung und der mittleren Porenoberfläche im Sinterstadium 2 in Funktion der Dichte gemessen werden.

In der Pulvermetallurgie wurden solche sehr aufwendigen Untersuchungen vereinzelt durchgeführt (Aigeltinger and Exner, 1972; Aigeltinger and de Hoff, 1975). Gemessen wurden in Abhängigkeit der Porosität die Porenoberfläche, die mittlere Oberflächenkrümmung, die Korngrenzfläche und die „connectivity“ pro Volumeneinheit. Die

„connectivity“ ist definiert als $P_1 = b - n + P_0$, wobei b die Anzahl Verbindungskanäle, n die Anzahl Knoten und P_0 die Anzahl isolierter Poren bedeuten. Die Resultate ergeben beispielsweise, daß dendritische Kupferteilchen von $48 \mu\text{m}$ mittlerem Durchmesser von der Porosität 0,4 an beginnen, Poren zu isolieren und beim Übergang von Sinterstadium 2 zu Stadium 3 eine Porosität von 0,12 aufweisen. Unter gleichen Bedingungen gesinterte sphärische Kupferteilchen von einem Durchmesser von $48 \mu\text{m}$, isolierten Poren von der Porosität 0,2 an und die Porosität beim Übergang von Stadium 2 zu Stadium 3 beträgt rund 0,08. Diese Resultate sind auch qualitativ nicht auf das Sintern von Firn und Eis zu übertragen. Im Unterschied zur Pulvermetallurgie sind die Teilchen im Durchmesser rund zehnmal größer. Insbesondere ist aber die Sinterzeit um ca. fünf Zehnerpotenzen größer. Unterschiede der Form der Körner können sich eher durch den Einfluß der Oberflächenspannung ausgleichen.

Um abzuklären, weshalb die Porosität beim Übergang von Firn zu Eis so konstant ist, wird vorgeschlagen, an Firnproben aus verschiedener Tiefe die Anzahl der Verbindungskanäle, die „connectivity“, die mittlere Oberflächenkrümmung und die Porenoberfläche zu messen. Die Proben sollten aus einem Firn entnommen werden, dessen Temperatur unter -30°C liegt. Diese Daten sind nötig, um ein quantitatives statistisches Sintermodell für Firn zu entwickeln.

Um die Ursache für Saisonschwankungen der Restporosität zu suchen, muß vorerst geklärt werden, ob in Eis, das kälter ist als -30°C , überhaupt Saisonschwankungen auftreten. Es muß dann in der Übergangszone von Firn zu Eis untersucht werden, wann der „discontinuous crystal growth“ beginnt, und ob er auch in sehr kaltem Firn zu finden ist. Wird er auch in sehr kaltem Firn beobachtet, müssen Staubuntersuchungen und chemische Analysen gemacht werden, um zu sehen, unter welchen Bedingungen dieses diskontinuierliche Kristallwachstum auftritt.

3.3 DER EINSCHLUSS VON LUFT BEIM SINTERN VON NASEM SCHNEE UND FIRN ZU EIS

Falls im Sommer die Tagesmitteltemperatur an der Schneeoberfläche über 0°C steigt, wird Schnee geschmolzen. Das Schmelzwasser versickert im permeablen Firn. Falls die Schmelzwassermenge gering ist, gefriert das Wasser im kalten Firn wieder, indem es Wärme an den umliegenden Firn abgibt. Man nennt solche Zonen Perkolationszonen. Falls die Schmelzwassermenge so groß ist, daß der ganze Jahresniederschlag vom Schmelzwasser durchdrungen und auf 0°C erwärmt wird, spricht man von durchnässten Zonen. Dieser Ausdruck weist daraufhin, daß Firn von 0°C Wasser festhält. Die Wassermenge beträgt in der Größenordnung 5% (Colbeck, 1973). Erst wenn der Wassergehalt größer wird, kann Wasser in die nächst tiefere Schicht sickern. In der durchnässten Zone werden zwei Fälle unterschieden: Im einen Fall wird überschüssiges Wasser nahe unter der Oberfläche (z. B. an der Oberfläche der Vorjahresschicht) gestaut. In diesem Fall kann es meist im Winter wieder festfrieren. Man spricht dann von „superimposed ice“. Im andern Fall fließt das Wasser bis in Tiefen, in denen die jahreszeitlichen Temperaturschwankungen nur noch sehr gedämpft eindringen. Das Wasser wird dann über dem Eis gestaut und fließt teilweise durch das Venensystem des temperierten Eises, hauptsächlich aber durch makroskopische Kanäle und Spalten auf den Gletschergrund. In diesem Fall sind die Bedingungen für einen temperierten Firn gegeben. Im temperierten Firn wird ein kleiner Teil des Eises in Form von Eislinen gebildet. Die Eislinen entstehen im Frühjahr, wenn das erste Schmelzwasser in den darunterliegenden kalten Schnee versickert. Der Mechanismus wurde in Abschnitt 3.1 beschrieben. Der größere Teil des Eises

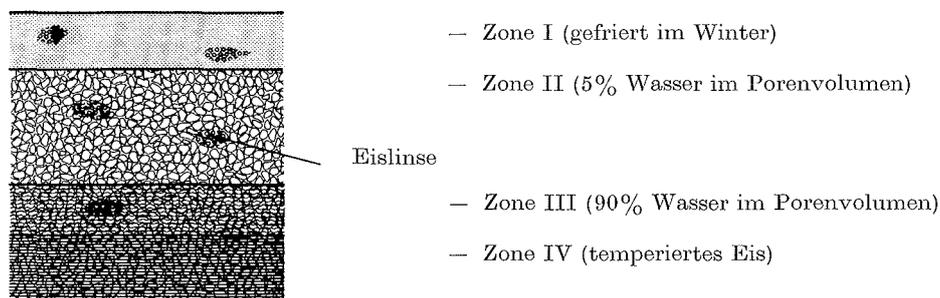


Abb. 12: Einteilung von temperiertem Firn in vier Zonen

wird durch Sintern von nassem Firn zu Eis gebildet. Dieser Prozeß soll näher untersucht werden. Die Verhältnisse sind komplexer als beim Sintern von trockenem Firn und können nur qualitativ beschrieben werden. Numerische Beispiele werden mehr zur Erläuterung dienen, als einen allgemeinen Vorgang beschreiben. Für das Folgende wird der temperierte Firn schematisch in verschiedene Tiefenzonen eingeteilt (Abb. 12).

Zone I zeichnet sich dadurch aus, daß sie im Winter unter den Gefrierpunkt abgekühlt wird. Der freie Wassergehalt, der im Sommer zurückgehalten wird, gefriert. Der Abkühlungsprozeß erfolgt über die Schneekörner relativ langsam, so daß in diesem Eis wenig Luft eingeschlossen wird. Wenn im darauffolgenden Frühjahr Schmelzwasser in diese Zone I dringt, bilden sich, wie schon erwähnt, Eislinzen. Zone II zeichnet sich dadurch aus, daß sie auch im Winter nicht unter den Gefrierpunkt abgekühlt wird. Man findet in Zone II eine Mischung aus permeablem Firn, Luft und Wasser, sowie einigen Eislinzen, die in Zone I gebildet wurden. Die Dichte des Firnes wird in der Regel $0,5$ bis $0,8 \text{ Mg m}^{-3}$ betragen. In das Porenvolumen teilen sich Luft zu ca. 85–95 Volumenprozent und Wasser zu ca. 5–15 Volumenprozent. Die Luft bildet eine zusammenhängende Phase.

In Zone III nimmt das Wasser den größten Teil des Porenvolumens ein (ca. 90 Vol. %) und die Luft existiert nur noch in isolierten Luftblasen (ca. 10 Vol. %) (Colbeck, 1973). In der Zone III sintern die Eiskörner immer mehr zusammen und verdrängen das Wasser aus dem Porenvolumen. Als Sintermechanismen kommen alle in Abschnitt 3.2.2 aufgezählten in Frage. Der Transport über die Dampfphase ist aber ersetzt durch einen über die flüssige Phase. Dieser Schmelz-Gefrierprozeß ist der wichtigste Mechanismus beim Sintern von wassergesättigtem Firn (Colbeck, 1973). Der Übergang von Zone II zu Zone III ist meist gut definiert, er manifestiert sich beispielsweise durch die Höhe des Wasserspiegels in einem Bohrloch. Der Übergang von Zone III zu Zone IV, die aus temperiertem Eis besteht, ist fließend.

Das eigentliche temperierte Eis in Zone IV enthält noch in der Größenordnung 1% freies Wasser. Das Wasser wird nicht wie die Luft in isolierte Poren eingeschlossen, sondern es befindet sich in einem sogenannten Venensystem. Die einzelnen Venen bestehen aus Porenkanälen, dort wo sich drei Kristallgrenzflächen treffen. Zone IV beginnt, wo sich diese Porenkanäle im Gleichgewicht befinden: vereinfachend, wo der hydrostatische Druck der flüssigen Phase, plus der Kapillardruck, dem hydrostatischen Druck der festen Phase entspricht. Um den Übergang von Zone III zu Zone IV zu bestimmen, müßten die Eisproben mikroskopisch untersucht werden. Wird über Firn der Temperatur 0° C und der Dichte $0,6 \text{ Mg m}^{-3}$ Wasser der Tempera-

tur 0° C geleert, füllt sich das Porenvolumen zu ca. 90% mit Wasser und rund 10% bleiben mit Luft in Form von Blasen gefüllt. Es wird angenommen, daß die Luft in den Blasen beim Eintauchen in die wassergesättigte Zone atmosphärische Zusammensetzung hat. Tauchen die Luftblasen, von den angrenzenden Firnkörnern festgehalten, tiefer in die Wasserschicht ein, werden sie bei wachsendem Gasdruck kleiner. In Zone III kann Luft durch folgende drei Prozesse verlorengehen:

- Einzelne Luftblasen werden kleiner als die Porenkanäle und können an die Oberfläche der Wassertafel aufsteigen.
- Gase können durch die mit Wasser gefüllten Porenkanäle an die Oberfläche diffundieren.
- Luft löst sich teilweise im umgebenden Wasser und wird mit diesem wegtransportiert.

Die drei Prozesse sollen näher diskutiert werden:

Entweichen von Luft durch das Aufsteigen von Blasen: Beim Übergang von Zone II zu Zone III werden im wassergesättigten Firn nur Luftblasen festgehalten, deren Durchmesser größer ist, als der Durchmesser der Porenkanäle. Falls man annimmt, die Firnkörner hätten näherungsweise die Form von Tetrakaidekaedern und die Porenkanäle seien zylinderförmig, berechnet man für den Durchmesser der Kanäle, bei einer Dichte des trockenen Firms von $0,6 \text{ Mg m}^{-3}$ und einer mittleren Kristallgröße von 10 mm^3 , rund $0,7 \text{ mm}$. Wassergefüllte Porenkanäle weichen stark von der Zylinderform ab (Abb. 8), so daß schätzungsweise Blasen mit einem Durchmesser von mehr als $0,5 \text{ mm}$ festgehalten werden. Mit zunehmender Tiefe wird der Durchmesser der Luftblasen und der Porenkanäle kleiner. Ist der wachsende hydrostatische Druck des Wassers die einzige Ursache für das Schrumpfen der Luftblasen, können sie, selbst wenn sie schneller schrumpfen als die Kanäle, Zone III nicht verlassen, da sie sich beim Aufsteigen wieder ausdehnen würden. Nur wenn Luft aus den Blasen verlorengeht, ist ein Entweichen an die Oberfläche möglich.

Diffusion von Luft durch die wassergefüllten Porenkanäle:

In einem Gedankenexperiment wird angenommen, daß in einem Wasserbecken, in der Tiefe h unter der Wasseroberfläche, Luftblasen festgehalten werden. Der Gasdruck in den Blasen ist um den Betrag $\rho_{\text{Wasser}} \cdot g \cdot h$ größer als der Luftdruck an der Wasseroberfläche. Deshalb erfolgt eine Diffusion von Luft an die Oberfläche gemäß folgender Formel:

$$V_L/F = D L_L \rho_w g t \quad (3.22)$$

Wobei V_L : Volumen der Luft, die an der Oberfläche aus dem Wasser in die Atmosphäre gelangt

D : Diffusionskonstante von Luft in Wasser von 0° C (ca. $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)

L_L : Löslichkeit von Luft in Wasser von 0° C ($2,95 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{m}^3 \text{ Pa}$)

F : Flächeneinheit

ρ_w : Dichte von Wasser

g : Erdbeschleunigung

Falls zur Zeit $t = t_1$ in der Tiefe $h/2$ ebenfalls Luftblasen, die sich mit dem Wasser in Druckgleichgewicht befinden, festgehalten werden, ändert sich am Diffusionsstrom im Wasser nichts. Nur der Luftgehalt der untersten Blasen wird verringert. Taucht pro Zeiteinheit eine Matrix mit Luftblasen in das Wasser ein, entspricht dies einem Gasfluß nach unten. Der Diffusionsstrom nach oben beträgt nach Formel 3.22,

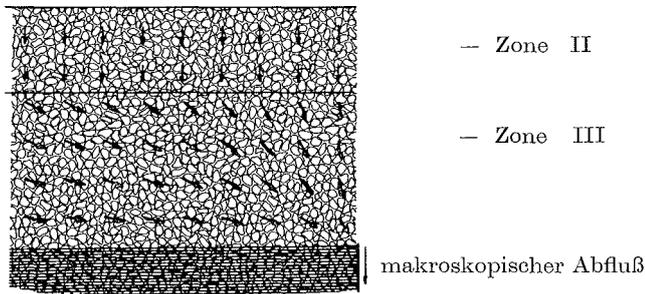


Abb. 13: Schematische Darstellung der Fließrichtung des Wassers in der Nähe eines makroskopischen Abflusses

unabhängig vom Gasfluß nach unten und unabhängig von der Wassertiefe, $1,8 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ Jahr}$.

Beträgt die jährliche Nettoakkumulation 60 cm Wasseräquivalent und erfolgt der Übergang von Zone II zu Zone III, bei einer Dichte des Firns von $0,6 \text{ Mg m}^{-3}$, dann taucht der Firn, und mit ihm die Luftblasen, mit einer Geschwindigkeit von 1 m y^{-1} in die wassergesättigte Schicht. Falls noch 10% des Porenvolumens mit Luft gefüllt sind, entspricht dies einem Gasfluß von $3,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ (STP) /m}^2 \text{ Jahr}$. Durch die Diffusion geht dann nur 0,53% dieser Luft wieder verloren. Dieser Wert ist noch wesentlich zu hoch geschätzt, da ja nur 30% des Volumens, durch das die Luft hindurchdiffundieren muß, aus Wasser besteht und die Diffusionswege durch die Porenkanäle länger werden. Der Luftverlust durch Diffusion dürfte deshalb eher bei 0,05% bis 0,1% liegen.

Wegtransport gelöster Luft mit dem Wasser: Für die Diffusionsrechnung wurde angenommen, das Wasser ruhe und sei im Lösungsgleichgewicht mit Luftblasen in beliebiger Tiefe. In Wirklichkeit wird dieses Wasser aber ständig erneuert. Das Wasser, das zu einem kleineren Teil durch das Venensystem des Eises, zu einem größeren Teil durch makroskopische Spalten und Löcher durch den Gletscher hindurch abfließt, wird durch neues Schmelzwasser ersetzt. In Abb. 13 ist der Wasserabfluß im Firn schematisch dargestellt. Für das Auswaschen von Luft ist der Wasserdurchsatz in vertikaler Richtung wichtig. Für tiefere Firnschichten ist dieser vertikale Wasserdurchsatz umso kleiner, je weiter die Distanz zum nächsten makroskopischen Abfluß ist.

Falls angenommen wird, das Wasser sei in jeder Tiefe im Lösungsgleichgewicht mit den Luftblasen, wird Luft nach folgender Formel ausgewaschen:

$$dV/dt = L_L \cdot \rho_W \cdot g \cdot Q \cdot v_y \quad (3.23)$$

Wobei dV/dt : Luftvolumen (STP), das pro infinitesimale Zeiteinheit ausgewaschen wird

- L_L : Löslichkeit von Luft in Wasser von 0° C
- Q : Wassermenge im Einheitsvolumen
- v_y : vertikale Geschwindigkeitskomponente des Wassers

Für ein numerisches Beispiel wird angenommen, die Jahresakkumulation betrage 100 cm Wasseräquivalent. Die Hälfte dieser totalen Niederschlagsmenge versickere aber als Schmelzwasser in den Firn. Der Übergang von Zone II zu Zone III erfolge

bei einer Dichte des trockenen Firns von $0,6 \text{ Mg m}^{-3}$. Am oberen Ende von Zone III betrage der Wassergehalt $0,32 \text{ m}^3/\text{m}^3$ Firn und der Luftgehalt $0,03 \text{ m}^3/\text{m}^3$ Firn. Solange das Wasser vertikal durch den Firn fließt, beträgt $Q \cdot v_y = 0,5 \text{ m}^4 \text{ y}^{-1}$. Die pro Jahr und pro m^3 Firn ausgewaschene Luftmenge beträgt dann:

$$V = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ Luft (STP)}$$

Dies entspricht einem Verlust von rund 5% pro Jahr. Eine Gasblase wird sich im Mittel schätzungsweise etwa drei Jahre in Zone III aufhalten, aber nur ein kleiner Teil des Schmelzwassers fließt vertikal durch die ganze Zone. Wie aus Abb. 13 ersichtlich ist, sind die lokalen Unterschiede des Wasserdurchsatzes beträchtlich und entsprechend wird das Auswaschen von Luft stark schwanken. Das Auswaschen bevorzugt die besser löslichen Gase. Dies führt zu einer Änderung der Gaszusammensetzung in den Blasen, was von Stauffer (1981) näher erläutert wird.

3.3.2 VERGLEICH MIT EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSEN

Es liegen sehr wenig Messungen des totalen Luftgehaltes und der Luftzusammensetzung an Proben frisch gebildeten, temperierten Eises vor. Die Erschließung solcher Proben ist sehr aufwendig, liegt doch der Übergang von Zone II zu Zone III in ca. 20 bis 25 m Tiefe und der Übergang zu Zone IV in ungefähr 25 bis 30 m Tiefe. Kernbohrungen durch den wassergesättigten Firn sind schwierig. Ein Bohrkern ist, wenn man die großen lokalen Unterschiede bedenkt, wenig repräsentativ. Eine weitere Schwierigkeit liegt in der Behandlung und Lagerung der Proben. Bei Kernbohrungen in Zone III läuft beim Hochziehen des Bohrers ein Teil des Wassers aus dem Bohrkern, ein Teil wird in den Poren zurückgehalten. Zu Transport und Lagerung werden die Bohrkern auf ca. -20° C abgekühlt. Dabei gefriert das Wasser in den Poren und schließt einen Teil der in diesem Wasser gelösten Luft ein. Durch Zentrifugieren der Proben vor dem Abkühlen sollte es möglich sein, den größten Teil des Porenwassers zu entfernen. Versuche auf dem Ewigschneefeld, dieses Zentrifugieren in einer herkömmlichen Wäscheschleuder durchzuführen, scheiterten jedoch. In Tabelle 3.5 sind die Resultate von Gasanalysen von Proben aus drei verschiedenen Firngebieten angegeben. Die Proben vom Kesselwandferner in den Ötztaleralpen (Tirol) wurden aus einem Vertikalschacht entnommen. Mit Erlaubnis von W. Ambach konnten wir von der Sohle des Schachtes in 30 m Tiefe Proben entnehmen. Kurz vor der Probenentnahme lag der Wasserspiegel im Schacht in 28 m Tiefe. Die 2 m Wasser wurden dann unmittelbar vor der Probenentnahme abgepumpt. Die ersten zwei Proben wurden aus der Seitenwand entnommen; sie schienen relativ trocken. Die dritte Probe wurde aus der eigentlichen Sohle des Schachtes entnommen; sie war naß und bei der Entnahme tropfte etwas Wasser ab. Wir beurteilten die Proben als Eis, da man deutlich isolierte Luftblasen beobachten konnte, was — wie erläutert wurde — beim Sintern von trockenem Firn zu Eis ein eindeutiges Zeichen für Eis ist. Aus heutiger Sicht können die Proben aber auch aus Zone III stammen. Die Proben vom Ewigschneefeld wurden im Sommer 1976 durch eine Kernbohrung, die in Zusammenarbeit mit dem Institut für Hydrologie und Glaziologie der ETH Zürich durchgeführt wurde, entnommen. Der Wasserspiegel im Bohrloch lag in ca. 25 m Tiefe. Die Proben stammen aus 27 m bis 28,5 m Tiefe. Auch diese Proben können noch aus Zone III stammen. Die Proben vom Griessgletscher wurden mit dem SIPRE-Bohrer aus der Ablationszone unmittelbar unter der Gleichgewichtslinie entnommen. Es handelt sich also in diesem Fall sicher um Eisproben und es handelt sich auch um

Tabelle 3.5: Luftgehalt und deren Zusammensetzung in frisch gebildetem Eis

Ort	Tiefe unter Oberfläche (m)	Totaler Luftgehalt (m ³ Mg ⁻¹)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	Ar (%)	CO ₂ (mm ³ g ⁻¹)
Kesselwandferner	ca. 30	0,0481	85,8	13,4	0,79	**
Kesselwandferner	ca. 30	0,0405	78,3	20,7	1,05	**
Kesselwandferner	ca. 30	0,0569	85,6	13,6	0,80	**
Ewigschneefeld	27,0	0,00466	70,9	27,4	1,51	0,20
Ewigschneefeld	27,7	0,00534	77,3	21,5	1,16	0,14
Ewigschneefeld	28,3	0,00536	76,6	22,2	1,20	0,12
Griessgletscher	0,5	0,0730	79,7	19,3	0,98	*
Griessgletscher	0,7	0,0593	77,4	21,4	1,12	0,12
Griessgletscher	1,3	0,0587	*	*	*	0,32
Griessgletscher	1,7	0,0531	79,6	19,7	0,72	*
Atmosphäre			78,09	20,95	0,93	0,033

* Nicht gemessen

** Nicht gemessen, da Proben in Trockeneis transportiert wurden

Luftfeinschlusß in Eis

junge Proben. Der Nachteil ist, daß sie am untersten Ende der Firnzone gebildet wurden und deshalb nur bedingt repräsentativ sind. Die Ergebnisse der Proben vom Kesselwandferner und vom Griessgletscher entsprechen ungefähr den Erwartungen betreffend den Gasgehalt als auch betreffend die Gaszusammensetzung (Abreicherung der besser löslichen Gase). Der Gasgehalt der Proben vom Ewigschneefeld ist überraschend klein, und in zwei Proben sind die besser löslichen Komponenten angereichert. Eine mögliche Erklärung ist, daß es sich bei den untersuchten Proben um Eis handelt, das schon in Zone I als Eislinse gebildet wurde. Eislinsen sind jedoch selten, und es wäre ein außerordentlicher Zufall, wenn alle drei Proben als Eislinsen gebildet wurden. Falls die Proben aus Zone III stammen, muß beachtet werden, daß sie im Gegensatz zu den Proben vom Kesselwandferner durch ca. 4 m Wasser hochgezogen wurden. Das Hochziehen ist mühsam, da der Raum zwischen Bohrkern und Bohrer und zwischen Bohrer und Bohrlochwand sehr gering ist. Dadurch entsteht am oberen Ende des Bohrkernes ein Überdruck und am unteren Ende ein Sog. Falls der Bohrkern noch permeabel ist, wird Wasser durch die Kanäle gepreßt und Luftblasen können hinausgespült werden. Die bisherigen Ergebnisse sind somit weitgehend unbrauchbar, um die Modelle des Gaseinschlusses bei der Bildung von Eis durch Sintern von wassergesättigtem Firn zu prüfen. Es müssen Proben aus größeren Tiefen untersucht werden. Da es nicht möglich ist, von bloßem Auge zu entscheiden, ob es sich um Firn aus Zone III oder um Eis handelt, müssen Dünnschnitte der Proben im Felde untersucht werden, da das Wasser beim Tiefkühlen der Proben gefriert.

3.4 LUFT, DIE IN DEN FIRNKÖRNERN EINGESCHLOSSEN, GELÖST ODER ADSORBIERT IST

Bei den Modellen über den Gaseinschluß beim Sintern von trockenem oder von nassem Firn zu Eis wurde bis anhin angenommen, die einzelnen Firnkörner hätten weder Luft eingeschlossen noch adsorbiert. Es wurde jedoch schon darauf hingewiesen, daß das nicht stimmt. In Abb. 14 ist der Luftgehalt und der CO₂-Gehalt von Luftproben von North Central (74° 37' N, 39° 36' W), in Nordgrönland, in Funktion der Tiefe aufgetragen. Die mittlere Jahrestemperatur und die Temperatur des Firns unterhalb 10 m Tiefe betragen - 31,7° C (Herron, 1980). Der Luftgehalt wird gemessen, indem die Firnproben in einem Vakuumgefäß geschmolzen und die entweichende Luft mit Hilfe einer Toeplerpumpe gesammelt wird (Stauffer and Berner, 1978). Vor dem Schmelzen der Probe wird das Gefäß, in dem sich diese befinden, auf ca. 100 Pa evakuiert (Dampfdruck von Eis bei - 20° C). Anschließend wird mit He gespült und nochmals evakuiert. Allfällig adsorbierte Luft wird bei diesem Vorgehen teilweise abgepumpt. Nach einer Abschätzung von Bucher (1977) ist die Menge adsorbierter Luft an Schnee sehr klein. Bei Atmosphärendruck und bei Schnee von - 5° C rund 0,2 cm³ kg⁻¹, bei Schnee von - 10° C rund 0,01 cm³ kg⁻¹. Diese Abschätzung basiert auf der Annahme, daß der sogenannte „liquid like layer“, der die Oberfläche der Firnkörner bedeckt, in der gleichen Weise Luft löst, wie Wasser der entsprechenden Temperatur.

Der große Teil der Luft, die beim Schmelzen der Firnproben extrahiert wird, muß ursprünglich in der Eisstruktur der Firnkörner molekular gelöst oder als Mikroblasen eingeschlossen gewesen sein. Kleine Blasen wurden beispielsweise von Wilcox und Kuo (1973) und von Bari und Hallet (1974) beobachtet. Bari und Hallet nehmen an, daß bei sehr schnellem Gefrieren von Wasser Luft zunächst molekular im Eis gelöst wird. Sie beobachten, daß nach einigen Minuten bis Stunden nach der Eisbildung kleine Blasen von einem Durchmesser zwischen 2 und 5 µm an Korngrenz-

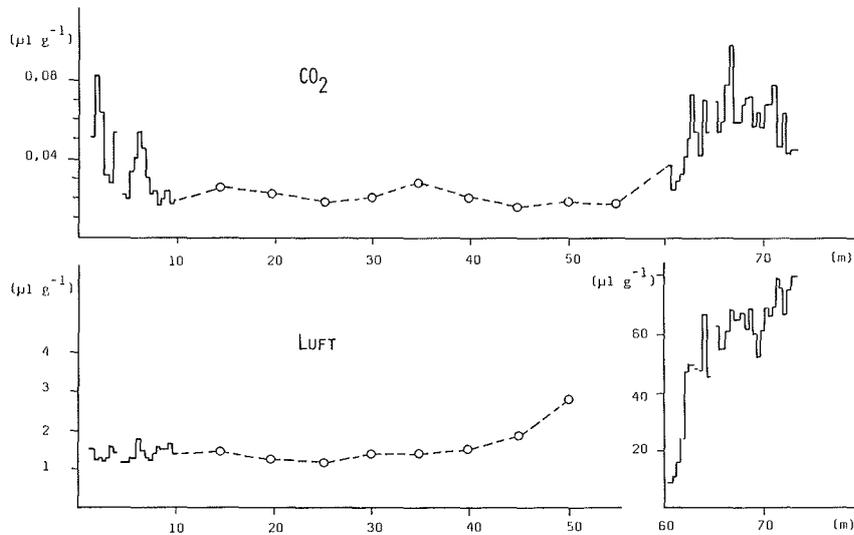


Abb. 14: CO₂- und Luftgehalt von Firn- und Eisproben von North Central in Nordgrönland.

flächen entstehen. Nach ihrer Vorstellung kommen diese Blasen dadurch zustande, daß die molekular gelöste Luft zu den Kristalltrennflächen diffundiert und sich dort in kleinen Blasen sammelt. Da in späteren Stadien auch Blasenketten beobachtet werden, die nicht mit Kristallgrenzen zusammenfallen, wird angenommen, daß die Blasen bei Rekristallisation an Ort und Stelle bleiben und nicht mit den Kristallgrenzen diffundieren. Darin liegt wohl die Erklärung dafür, daß der Luftgehalt bei der Metamorphose der Schneeflocken zu körnigem Schnee und von diesem zu grobkörnigem Firn, einigermaßen konstant bleibt. Die Frage, ob Luftblasen beliebiger Größe in Form und Position von Korngrenzen unbeeinflusst bleiben, wird von Stauffer (1981) nochmals aufgeworfen.

Bei dieser Luft, die zuerst molekular gelöst ist und sich dann in Mikroblasen sammelt, handelt es sich um Luft, die in den Wassertropfchen gelöst war. Bei den schnellen Gefriereschwindigkeiten, die für diesen Prozeß des Einschlußes auf molekularer Basis notwendig sind und beim Gefrieren kleiner unterkühlter Wassertropfchen auch wirklich auftreten, können kaum Gase durch Diffusion entweichen.

Schnee wird aber nicht nur aus gefrierenden, unterkühlten Wassertropfchen gebildet. Ein Teil der Schneeflocken bildet sich durch direkte Anlagerung aus der Dampfphase. Dabei können an der Oberfläche der wachsenden Schneeflocken Luftmoleküle adsorbiert und beim Weiterwachsen der Flocke eingefangen werden (Klinger, 1978; Schwander, 1980).

DANK

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

LITERATUR

- Aigeltinger, E. H. and R. T. DeHoff, 1975: Quantitative determination of topological and metric properties during sintering of copper. *Metallurgical Transactions*, Vol. 6 A, p. 1853–62.
- Aigeltinger, E. H. and H. E. Exner, 1972: The present state of the topological approach to the sintering process. *Zeitschrift für Werkstoffkunde/Journal of Material Technology*, 3. Jahr., Nr. 8, p. 425–32.
- Anderson, D. L. and C. S. Benson, 1963: The densification and diagenesis of Snow. In *Ice and Snow*, MIT Press, Massachusetts, USA, p. 391–411.
- Bader, H., R. Haefeli und E. Bucher, 1939: *Der Schnee und seine Metamorphose*. Beiträge der Schweizerischen Geotechnischen Gesellschaft, Serie Hydrologie, Kümmerli u. Frey, Bern.
- Bari, S. A. and J. Hallett, 1974: Nucleation and growth of bubbles at an ice-water interface. *Journal of Glaciology*, Vol. 13, No. 69, p. 489–520.
- Barrett, L. K. and C. S. Yust, 1967: Progressive shape change of the void during sintering. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*. Vol. 239. p. 1172–1180.
- Beeré, W., 1973: Energy considerations of intergranular pores and their relevance to gas release in fuels. *Physical Metallurgy of Reactor Fuel Elements*. Proceedings of an international conference, September 1973 in Gloucestershire. Metals Society, London.
- Berner, W., B. Stauffer and H. Oeschger, 1979: Past atmospheric composition and climate, gas parameters measured on ice cores. *Nature*, Vol. 275, No. 5683, p. 53–55.
- Boys, C. V., 1911: *Soap-bubbles*. Dover Edition, New York 1959.
- Bucher, P., 1976: *Über das Verhalten von Ar im Gletschereis*. Dissertation, Universität Bern.
- Carte, A. E., 1961: Air bubbles in ice. *Proceedings of the Physical Society of London*, Vol. 77, No. 495, p. 757–68.
- Coachman, L. K., Th. Enns, P. F. Scholander, 1958 a: Gas loss from a temperate glacier. *Tellus*, Vol. 10, No. 4, p. 493–95.
- Coachman, L. K., E. Hemmingsen, P. F. Scholander, 1958 b: Gases in glaciers. *Science*, Vol. 127, No. 3309, p. 1288–89.
- Coble, R. L., 1961: Sintering crystalline solids, I. Intermediate and final state diffusion models, II. Experimental test of diffusion models in powder compacts. *J. appl. Phys.* 32, p. 787–799.
- Colbeck, S. C., 1973: *Theory of metamorphism of wet snow*. CRREL Research Report 313. Hanover, New Hampshire.
- Colbeck, S. C., 1976: *Water flow through veins in ice*. CRREL Report 76–6, Hanover, New Hampshire.
- Crank, J., 1975: *The Mathematics of Diffusion*. Oxford, Clarendon Press.
- Desch, C. H., 1919: The solidification of metals from the liquid state. *J. Instrumental Metallurgy*, Vol. 22, p. 241–76.
- Fletcher, N. H., 1970: *The Chemical Physics of Ice*. Cambridge University Press, Cambridge & London, 271 p.
- Geguzin, J. E., 1973: *Physik des Sinterns*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Gotoh, K. and J. L. Finney, 1974: Statistical geometrical approach to random packing density of equal spheres. *Nature*, Vol. 252, p. 202–205.
- Gow, A. J., 1968: Bubbles and bubble pressure in Antarctic glacier ice. *Journal of Glaciology*, Vol. 7, No. 50, p. 167–182.

- Gow, A. J., 1975: Time-temperature dependence of sintering in perennial isothermal snowpacks. In: Snow Mechanics Symposium. Grindelwald, 1–5 April 1974. International Association of Hydrological Sciences, Publication No. 114, p. 25–41.
- Herron, M. M. and C. C. Langway, 1980: Firm densification: an empirical model. *Journal of Glaciology*, Vol. 25, No. 93, p. 373–385.
- Hobbs, P. V., 1974: *Ice Physics*. Clarendon Press, Oxford & London, 837 p.
- Hobbs, P. V. and B. J. Mason, 1964: The sintering and adhesion of ice. *Phil. Mag.* 9, p. 181–197.
- Kingery, W. D., 1960: Regolation, surface diffusion and ice sintering. *J. appl. Physics*, 31, p. 833–838.
- Klinger, J. and J. Ocampo, 1978: Can we measure the CO₂ content of ancient atmosphere by analysing gas inclusions of polar ice caps? *Colloque International Evolution des Atmospheres Planetaires et Climatologie de la Terre*. Nice.
- Kuroiwa, D., 1961: A study of ice sintering. *Tellus*, Vol. 13, No. 2, p. 252–259.
- Langway, C. C., 1958: Bubble pressures in Greenland glacier ice. *Int. Ass. Sci. Hydrol. Publ.* 47, p. 336–349.
- Lebel, B., 1979: Porosité et teneur en gaz de la glace polaire récente. Publication No. 255 du Laboratoire de Glaciologie du CNRS. Grenoble.
- Liboutry, L., 1964: *Traité de glaciologie*. Tomes 1 et 2. Masson et Cie., Paris.
- Maeno, N., 1967: Air bubble formation in ice crystals. In: *Physics of Snow and Ice* (H. Oura, ed.). Proceedings of an International Conference on Low Temperature Science 1966, Institute of Low Temperature Science, Hokkaido University, Vol. 1, Pt. 1, p. 207–18.
- Morgan, V. T., 1954: *Filter Elements by Powder Metallurgy*. Symposium of Powder Metallurgy.
- Nutt, D. C., 1959: Recent studies of gases in glacier ice. A summary. *Polar Notes*, Nov. 1959, p. 57–62.
- Pohl, R. G., 1954: Solute redistribution by recrystallization. *J. appl. Phys.* 25, p. 1170–1178.
- Raynaud, D., 1977: Les inclusions gazeuses dans la glace de glacier. Publication No. 214 du Laboratoire de Glaciologie du CNRS, Grenoble.
- Scholander, P. F., E. A. Hemmingsen, L. K. Coachman and D. C. Nutt, 1961: Composition of gas bubbles in Greenland icebergs. *Journal of Glaciology*, Vol. 3, No. 29, p. 813–822.
- Schwander, J., 1980: Beiträge verschiedenen Ursprungs des im Eis eingeschlossenen CO₂. Lizentiatsarbeit Universität Bern. In Vorbereitung.
- Sommerfeld, R. A. and E. LaChapelle, 1970: The classification of snow metamorphism. *Journal of Glaciology*, Vol. 9, No. 55, p. 3–17.
- Stauffer, B. and W. Berner, 1978: CO₂ in natural ice. *Journal of Glaciology*, Vol. 21, No. 85, p. 291–300.
- Stauffer, B., 1981: Zusammensetzung der Luft in natürlichem Eis. *Z. f. Gletscherkunde u. Glazialgeologie*, Bd. 17, H. 1, S. 57–78.
- Underwood, E. E., 1970: *Quantitative Stereology*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts.
- Wakahama, G., 1968: The metamorphism of wet snow. International Union of Geodesy and Geophysics. General Assembly of Bern, 1967. IASH Publ. No. 79, p. 370–379.
- Wilcox, W. R., V. H. S. Kuo, 1973: Gas bubble nucleation during crystallization. *Journal of Crystal Growth*, Vol. 19, p. 221–8.
- Wilkinson, D. S. and M. F. Ashby, 1975: The development of pressure sintering maps. *Materials Science Research*, Vol. 10, p. 473–492.

ANHANG

I. EINIGE STOFFKONSTANTEN VON POLYKRISTALLINEM EIS

Für die in dieser Arbeit vorgenommenen Berechnungen wurden Stoffkonstanten nach Hobbs (1974) verwendet. Die wichtigsten Konstanten sind nachfolgend aufgeführt. Für Abschätzungen wurde oft die Temperaturabhängigkeit außer Acht gelassen und es wurden gerundete Mittelwerte verwendet. Diese sind jeweils am Schluß der entsprechenden Zusammenstellung angegeben.

DICHTEN VON BLASENFREIEM EIS:

Temperatur (° C)	Dichte (Mg m ⁻³)
0	0,9164
— 20	0,9183
— 40	0,9204
— 60	0,9227
Gerundeter Mittelwert	0,92

PLASTISCHE VERFORMUNG:

Die Verformung erfolge nach dem Glen'schen Gesetz: $\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^n$ mit $n = 3$. Die Konstante A beträgt:

Temperatur: (° C)	Konstante A (MP a ⁻³ s ⁻¹)
— 10	1,6 10 ⁻⁷
— 20	4,0 10 ⁻⁸
— 30	8,7 10 ⁻⁹

WÄRMEKAPAZITÄT:

Temperatur (° C)	c _p (J mol ⁻¹)
0	37,7
— 20	34,9
— 40	32,2
— 60	29,4
Gerundeter Mittelwert	35,0

SCHMELZWÄRME:

bei 0° C: 333,6 10³ J kg⁻¹

SUBLIMATIONSWÄRME:

bei 0° C: 2838 10³ J kg⁻¹

THERMISCHE LEITFÄHIGKEIT:

Temperatur (° C)	λ (W m ⁻¹ deg ⁻¹)
0	2,26
— 20	2,40
— 40	2,56
— 60	2,76
Gerundeter Mittelwert:	2,4

TEMPERATURLEITFÄHIGKEIT:

Temperatur (° C)	a (m ² s ⁻¹)
0	11,75 10 ⁻⁷
— 20	13,47 10 ⁻⁷
— 40	15,57 10 ⁻⁷
— 60	18,32 10 ⁻⁷
Gerundeter Mittelwert:	15 10 ⁻⁷

VOLUMEN EINER LEERSTELLE:

Gerundeter Mittelwert: 2,75 10⁻²⁹ m³

KOEFFIZIENT FÜR SELBSTDIFFUSION:

Temperatur (° C)	D_V ($m^2 s^{-1}$)
- 10	$2,0 \cdot 10^{-15}$
- 20	$6,4 \cdot 10^{-16}$
- 40	$5,0 \cdot 10^{-17}$
- 60	$2,4 \cdot 10^{-18}$

OBERFLÄCHENENERGIE EIS — WASSERDAMPF:

$$\sigma_{VS} = 109 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$$

OBERFLÄCHENENERGIE EIS — WASSER:

$$\sigma_{LS} = 33 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$$

KORNGRENZFLÄCHENENERGIE:

$$\sigma_{GB} = 65 \cdot 10^{-3} \text{ J m}^{-2}$$

2. BERECHNUNGEN ZUM MODELL VON BEERE

VOLUMEN UND OBERFLÄCHE DES PORENKÖRPERS

gemäß Fig. 3.4 c

Die Kugel habe den Radius: $\frac{a}{\sqrt{2}}$ Der kleine Kreis des stumpfen Kegels habe den Radius: $\frac{c}{\sqrt{3}}$

Die Länge zwischen zwei Knoten betrage: 1

Porenkörper = Kugel — 4 Kugelabschnitte + 4 stumpfe Kegel

Volumen der Kugel:

$$\frac{\sqrt{2} \pi a^3}{3}$$

Volumen eines Kugelabschnittes:

$$\frac{\pi a^2 (\sqrt{3} - 1)^2}{18} \left(\frac{3a}{\sqrt{2}} - \frac{(\sqrt{3} - 1)a}{\sqrt{6}} \right)$$

Volumen eines Kegelstumpfes:

$$\frac{4\pi}{9} \left(\frac{1}{2} - \frac{a}{\sqrt{6}} \right) (a^2 + c^2 + ac)$$

Totales Volumen:

$$V = \frac{\sqrt{2} \pi a^3}{3} + \frac{4\pi}{9} \left(\frac{1}{2} - \frac{a}{\sqrt{6}} \right) (a^2 + c^2 + ac) - \frac{4\pi a^3 (\sqrt{3} - 1)^2}{18} \left(\frac{3}{\sqrt{2}} - \frac{(\sqrt{3} - 1)}{\sqrt{6}} \right)$$

Oberfläche der Kugel:

$$4\pi \frac{a^2}{2}$$

Mantel eines Kugelabschnittes:

$$\pi a^2 \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right)$$

Mantel eines Kegelstumpfes:

$$\pi \left(\frac{a+c}{\sqrt{3}} \right) \sqrt{\left(\frac{1}{2} - \frac{a}{\sqrt{6}} \right)^2 + \frac{(a-c)^2}{3}}$$

Totale Oberfläche:

$$S = 4\pi \left\{ \left(\frac{a+c}{\sqrt{3}} \right) \left[\sqrt{\left(\frac{1}{2} - \frac{a}{\sqrt{6}} \right)^2 + \frac{(a-c)^2}{3}} - \frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{\sqrt{3}} \right] \right\}$$

VOLUMEN DES TETRAKAIDEKAEDERS

mit der Kantenlänge 1 : $V = 8 \sqrt{2} 1^3 = 11,314 1^3$

3. ERSATZ DER STUMPFEN KEGEL DURCH ROTATIONSKATENOIDE

Die Mantellinie des Rotationskatenoïdes ist gegeben durch: $y = Ch x$

Das Verhältnis des Radius der Endkreise zum Abstand der Endkreise kann einen bestimmten Wert nicht übersteigen.

Bestimmung dieses maximalen Wertes:

$$\frac{Ch x}{x} = \max. \text{ denn } \frac{Sh x}{x} - \frac{Ch x}{x^2} = 0$$

Lösung dieser Gleichung: $x = 1,1997$; $\frac{Ch x}{x} = 1,5089$

Das Volumen des Rotationskatenoïdes mit der Länge 2,3994 a und einem Radius der Endkreise von 1,8102 a beträgt:

$$V_C = 2\pi \int_0^{1,1997} Ch^2 x dx = 12,35 a^3$$

Das Volumen eines katenoïdförmigen Frustrums, das einen Kegelstumpf der Höhe $h = 1,997 a$ ersetzt: $V_F = 6,175 a^3$.

Manuskript eingelangt am 13. 5. 1981.

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