

Neuentwicklung von Halbleiterdetektoren für die CFA-Absorptionsmessung und Leitfähigkeitsanalyse am Dome C Eisbohrkern

Diplomarbeit

der Philosophisch–naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Bern

vorgelegt von
Patrik-Reto Kaufmann
2003

Leiter der Arbeit:
Prof. Dr. T. Stocker
Prof. Dr. B. Stauffer

Abteilung für Klima– und Umweltphysik
Physikalisches Institut der Universität Bern

**Neuentwicklung von Halbleiterdetektoren
für die CFA-Absorptionsmessung und
Leitfähigkeitsanalyse am Dome C
Eisbohrkern**

Patrik-Reto Kaufmann
Dezember 2003

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	8
1.1	Messprinzip	10
1.2	Continuous Flow Analysis	11
1.3	Zielsetzung dieser Arbeit	12
1.3.1	Entwicklung von Detektoren für die CFA-Absorptionsmessung	12
1.3.2	Leitfähigkeitsanalyse am Dome C Eisbohrkern	13
2	Halbleiter- Absorptionsdetektoren	16
2.1	Detektion von Natrium	16
2.2	Konstruktion	17
2.2.1	Lumineszenzdiode (LED)	17
2.2.2	Photodiode	19
2.2.3	Photonenzähler (PM)	20
2.2.4	Detektorgehäuse	20
2.2.5	Zusammenbau	22
2.3	Messungen	25
2.4	Ausblick	30
3	Seltene Leitfähigkeitmaximas im Dome C - Eisbohrkern	32
3.1	Überblick Bohr- und Messsaison 2002/03 auf Dome C	32
3.2	Verschiedene Leitfähigkeitsmessungen	33
3.2.1	Leitfähigkeit von Eis	33
3.2.2	Leitfähigkeit des Schmelzwassers	36
3.3	Problemstellung und Erklärungsansatz	38
3.3.1	Sulfat- und Kalziumausschlag	40
3.3.2	Kationendefizit	41
3.4	Folgerung	42
4	Änderungen am CFA- System	46
4.1	Durchlauferhitzer	46
4.2	CFA-Datenbank	47
4.3	Prototyp des Fluoreszenzdetektors	50
4.4	Pendenzen	51

A Anhang	54
A.1 Abkürzungen	54
A.2 Datenblätter und Pinbelegungen	55
A.2.1 Hamamatsu PM H5701-50	55
A.2.2 JUMO Temperaturregler	55
A.2.3 Signalverdrahtung mit LEMO-Stecker	57
A.2.4 National Instruments DAQ-Geräte	58
A.2.5 Spannungsstabilisierung OP-Speisung	58
A.2.6 Labview-Messprogramm	59
A.2.7 Spektrometerelektronik - Datenblätter	61
A.3 zusätzliche Graphen zur Datenanalyse	67
A.4 technische Zeichnungen zum Spektrometer	79
A.5 CFA-Publikationen	89
Literaturverzeichnis	92
Verdankungen	97

Einleitung

Kapitel 1

Einleitung

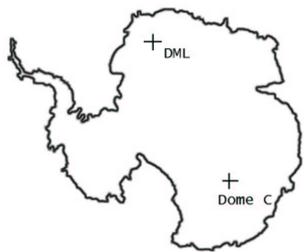


Abbildung 1.1: Impressionen aus Dome C 2003

Der Rekordsommer 2003 in Mitteleuropa hat das Klima wieder einmal in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Die Sommermonate Juli und August waren die Wärmsten seit langer Zeit. Woher bekommt man klimatologische Vergleichsgrößen die zeigen könnten, ob die aktuelle Häufung von Extremereignissen nicht auch schon in vorindustrieller Zeit vorgekommen ist? Der Blick zurück in der Zeit ist in der Klimatologie möglich. Für diesen Ausblick bedient man sich der Klimaarchive, wie geschichtlicher Überlieferungen, Baumringen, Eisbohrkernen und Sedimenten (aufgereiht nach ihrer zeitlichen Reichweite). An der Abteilung für *Klima- und Umweltphysik* (KUP) am Physikalischen Institut der Universität Bern hat man sich auf die Analyse von polaren Eisbohrkernen spezialisiert. Diese Abteilung ist im europäischen Projekt EPICA¹ (European Project for Ice Coring in Antarctica) aktiv, mit dem Ziel zu eruieren, wie sich das Klima in den letzten Jahrhunderttausenden entwickelt hat und welchen Gesetzmässigkeiten es folgt. Im Rahmen dieses Projektes werden in der Antarktis zwei Tiefbohrungen durchgeführt und zwar in Concordia Station (Dome C, Ostantarktis), und in Dronning Maud Land (DML). Zwei verschiedene Bohrungen finden aus dem Grund statt, weil DML ($75^{\circ}0.10'S/0^{\circ}4.07'E$, 2882 m.ü.M) vom südlichen Atlantik geprägt wird und Dome C ($75^{\circ}06'04''S/123^{\circ}20'52''E$, 3233 m.ü.M) unter Einfluss des Indischen Ozeans steht. Der DML-

¹EPICA ist ein Projekt der European Science Foundation und EC (European Commission) mit den Mitgliedsländern Belgien, Dänemark, Deutschland, Frankreich, Grossbritannien, Italien, Niederlande, Norwegen, Schweden und Schweiz. Eine Übersicht zu EPICA ist auf den Internetseiten www.esf.org und www.awi-bremerhaven.de/GPH/EPICA/ zu finden

Eisbohrkern mit seinen, für die Antarktis, relativ dicken Jahresschichten erlaubt den Vergleich mit Eisbohrkernen aus Grönland (GRIP, NGRIP, GISP2). Man erhofft sich mehr über die klimatologischen Zusammenhänge zwischen Nord- und Südhemisphäre zu erfahren. In der Feldsaison 2003/04 wurde auf Dome C die Tiefbohrung von 2871 an bis 3200m Tiefe fortgesetzt. Eis aus dieser Tiefe birgt Klimainformationen zurück bis 840'000 Jahre² vor heute (pers. Mitteilung Jakob Schwander). Dies ist das älteste je gewonnene Eis, und es wird sehr spannend sein, ihm seine Informationen zu entlocken. Spurenstoffe und Luft werden bei der Eisbildung eingeschlossen und so kann später die chemische Zusammensetzung und der Gasgehalt der Atmosphäre rekonstruiert werden. Diese Klimadaten der letzten Million Jahre helfen, die heutigen Messungen besser zu verstehen und globale Muster zu erkennen. Die Daten dienen auch zur Überprüfung von Klimamodellen und leisten so einen wichtigen Beitrag, die sehr komplexen klimatologischen Zusammenhänge physikalisch-statistisch zu beschreiben. Eisbohrkerne aus der Antarktis sind sehr wertvolle Klimaaufzeichnungen und zwar auf Grund der Lage und der Klimabedingung auf diesem Kontinent. Die Atmosphäre dort ist sehr rein, da sich der Eisschild weit entfernt von anderen Kontinenten (lokale Quellen, schnell und lokal wechselnde biologische Aktivität, anthropogener Ausstoss) befindet. Kleine Mengen von Spurenstoffen werden bis in die Antarktis verfrachtet, entweder als Aerosol oder in Gasform, und dort mit dem Niederschlag oder durch Trockendeposition abgelagert. Auf Dome C (ca. 1000 km weit von der Küste im Inlandeis gelegen) ist auch ein Unterschied zu Stationen näher an der Küste festzustellen. Die Temperatur liegt weit unter Null und die Akkumulation ist kleiner. Eine Methode chemische Spurenelemente im Eis zu messen ist das in Bern an der Abteilung für Umwelt- und Klimaphysik entwickelte CFA (**C**ontinuous **F**low **A**nalysis).

²diese ist eine Abschätzung da nicht bekannt ist, wie stark die Topographie des Felsuntergrundes die Schichtung im bodennahen Eis beeinflusst.

1.1 Messprinzip

Im Gegensatz zu den meisten anderen Methoden, im Eis eingeschlossene Spurenstoffe und Gase zu messen, kommt das CFA im Feld zum Einsatz. Ein Teil der EPICA-Eisbohrkerne ist für das CFA reserviert. Ein Profil von $3 \times 3 \text{ cm}^2$ Grundfläche und 1,1 m Länge wird bei -20°C Umgebungstemperatur auf einem Schmelzkopf geschmolzen. Das Schmelzwasser des inneren, nicht kontaminierten Teils wird in das geheizte CFA-Labor gepumpt und dort analysiert. auf Dome C 2002/03 wurden auf diese Weise etwa 25 m Eis pro Tag geschmolzen und gemessen. Das CFA-Messsystem baut auf der FIA-Methode (**F**low **I**njection **A**nalysis) auf, mit welcher

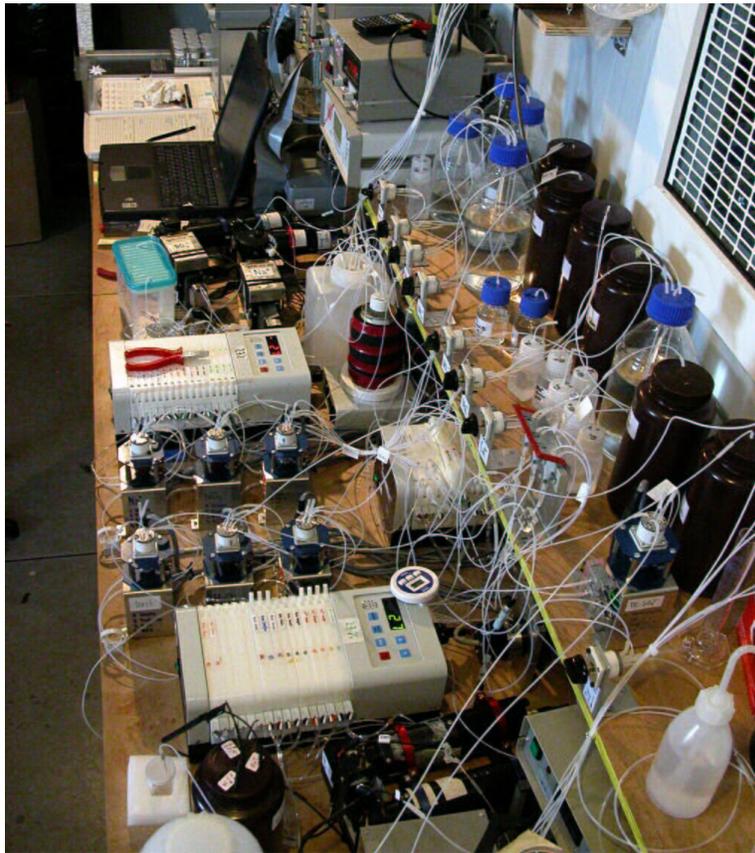


Abbildung 1.2: Das CFA-Messsystem auf Dome C 2002/03. Gut sichtbar sind die weissen 16-Kanal-Peristaltikpumpen, sechs automatische Ventil und im Hintergrund die Datenerfassung mit dem Laptop. Die Eisschmelzanlage befindet sich hinter dem Fenster (rechts) im ungeheizten Laborteil.

Spurenstoffe in wässriger Lösung gemessen werden. Durch die kontrollierte Beigabe eines Reagenzes werden fluoreszierende oder absorbierende Komplexe gebildet. Mit fluoreszenzrespektive absorptionsspektroskopischen Messungen kann auf die Konzentration des jeweiligen Stoffes geschlossen werden.

Beim CFA geschieht die Zugabe des Schmelzwassers zum Reagenz nicht in diskreten Mengen (flow-injection), sondern in einem kontinuierlichen, konstanten Fluss. Durch Quetschschläuche in peristaltischen Pumpen (von ISMATEC) werden diese sehr konstanten Flüsse erzeugt.

Dabei wird mit der Pumpschlauchdicke die Fließgeschwindigkeit des einzelnen Stromes und somit das Mischungsverhältnis, von zwei in einer Verzweigung aufeinander treffenden Flüssen, angepasst. Die Reaktion von Reagenz und Probenstrom erfolgt fortlaufend in den zum Teil beheizten PTFE-Schläuchen und verläuft nicht ganz vollständig. Die Reaktion von Reagenz und Probeflüssigkeit hat zur Folge, dass entweder ein Farbkomplex gebildet wird, der mit einem Absorptionsdetektor gemessen werden kann oder dass ein fluoreszierender Komplex entsteht, der in einem Fluoreszenzdetektor gemessen wird.

Die CFA-Methode hat folgende Vorteile:

- Die Tiefenauflösung ist bei 1cm, was mit der IC-Messmethode nur mit hohem Arbeitsaufwand erreicht werden kann. Mit dieser guten Auflösung werden, je nach Eiskerntiefe und Bohrort, die jahreszeitlichen Schwankungen sichtbar.
- Durch die kontinuierliche Messmethode kann der Messvorgang gut automatisiert werden. So werden z.B. die Ventile von der Messsoftware (basierend auf Labview) gesteuert.
- Nach dem Schmelzvorgang wird nur das Wasser des inneren Teils des Eises zur Analyse verwendet und somit entfällt eine aufwändige Dekontamination. Das System ist abgeschlossen und kommt so nicht mit der Umgebungsluft in Kontakt.
- Das CFA ist modular aufgebaut und kann bei Bedarf nur teilweise betrieben werden. Diese kompakte und leichte Bauweise erlaubt einen Einsatz im Feld, wo sich dieses System auch schon viele Male bewähren konnte (Grönland, Antarktis).

Wie oben erwähnt, werden die CFA-Rohdaten schon im Feld gewonnen. Ein Nachteil des CFA ist die zeitaufwändige Auswertung mit der Kalibration und Kontrolle der Daten.

Weitere Informationen zum Aufbau und Betrieb der Anlage sind zusammengefasst in den Publikationen von *Röthlisberger et al.* [2000], *Sommer* [1996] und *[Bigler, 2004]* zu finden.

1.2 Continuous Flow Analysis

Nach der Messsaison 2002-2003 auf Dome C in der Antarktis verschwand unsere Messanlage auf dem Rücktransport spurlos. Der Container, beladen mit dem Material aus verschiedenen Laboratorien und einem Teil der Bohrausrüstung war leer, als er nach viermonatiger Reise in Le Havre geöffnet wurde.

Nun sind wesentliche Teile der Berner CFA-Anlage weg. Eine Weiterführung war aber glücklicherweise nie in Frage gestellt. Schon Tage nach der Verlustmeldung wurde von Prof. T. Stocker und Prof. B. Stauffer versichert, dass die Anlage wieder gebaut werden soll. Dies ist eine zeitaufwändige Angelegenheit, weil viele selbstentwickelte und gebaute Teile, welche die Qualität der Anlage massgeblich bestimmt hatten, ersetzt werden müssen. Es gibt jedoch auch Dinge an der Anlage, die man verbessern sollte wie z.B. die Spektrometer oder die Datenerfassungssoftware. So gesehen ist der Verlust auch eine Chance, Verbesserungen anzubringen, für welche bisher die Zeit und das Geld gefehlt hatten.

1.3 Zielsetzung dieser Arbeit

1.3.1 Entwicklung von Detektoren für die CFA-Absorptionsmessung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, neue Absorptionsdetektoren zu bauen und auch den Neubau der Fluoreszenzdetektoren in die Wege zu leiten. Technische Innovationen in den letzten Jahren machen es möglich, dass Halbleiterbauelemente Licht im Wellenbereich von Ultraviolett (UV) emittieren und detektieren. Es ist naheliegend, diese Technologie auch in den Detektoren des CFA-Systems anzuwenden und die bisherigen Detektoren (*Sigg* [1990] und *Sommer* [2000]) zu ersetzen.

Der Preis der Photodiode ist mit ca. 200 sFr (inkl. der Verstärkerelektronik) viel geringer als die der PM's mit ca. 1200 sFr. In der Vorbereitungsphase zur Antarktissaison 2002/03 versagten gleich vier PM's der Fluoreszenzmessung ihren Dienst und mussten eilig beschafft werden. Es war schwierig und es wurde sehr teuer in so kurzer Zeit mehrere PM's zu bestellen und diese konnten vor der Abreise auch nicht mehr ausgetestet werden. Vorallem die Regel- und Messelektronik der Seefelder-PM's³ mit der Hochspannungsquelle, welche die Empfindlichkeit der Photonenvervielfacherröhre steuert, waren immer wieder ein Schwachpunkt. In zwei Fällen konnte Hp. Moret die Messelektronik wieder reparieren, die Ungewissheit über ihre Zuverlässigkeit blieb jedoch. Die Hamamatsu-PM's, bisher in der Absorptionsmessung eingesetzt, arbeiteten stets zuverlässiger und es kam fast nie zu Ausfällen. Auch sie sind, im Vergleich zur Photodiode, viel teurer. Zudem zeigten sie sich immer wieder empfindlich gegen elektromagnetische Störungen. Die Photodioden hingegen sind nicht empfindlich gegen magnetische Störungen, nur gegen elektrische Störquellen muss sie gut abgeschirmt werden.

Die Masse der alten Messgeräte waren zwar im Vergleich zu kommerziell erhältlichen Geräten schon kompakt, jedoch besteht die Möglichkeit sie weiter zu verkleinern. Der Fluoreszenzdetektor war "L"-förmig gebaut und wegen dem langen Photomultiplier von Seefeld beanspruchte er viel Platz, was eine optimale Anordnung aller Detektoren erschwerte. Dadurch nahm das gesamte CFA-Messsystem viel Platz in Anspruch. Die Halbleiterbauelemente sind sehr klein und auch die dazugehörige Elektronik beansprucht kaum Platz. Der Fluoreszenzdetektor erscheint nicht mehr in "L"-Form, er ist von ähnlicher Dimension wie das Absorptionsspektrometergehäuse. Mit diesen kompakten Massen beanspruchen die Detektoren sehr wenig Platz und können später in ein grösseres Gehäuse integriert werden (z.B. 19"-Rack).

Die Dampfampen waren schon während dem gesamten Bestehen des CFA's eine zuverlässige und hochkonstante Lichtquelle. Der Nachteil war, dass sie sehr sorgfältiger Handhabung bedurften. Zudem mussten spezielle, sogenannte Streutrafos hergestellt werden, damit die Lampen gespiesen werden konnten. Da diese Streutrafos immerwährend mit starken Hochspannungsimpulsen die Dampfampen zündeten, konnten diese hohen Spannungen, je nach Aufbau der Anlage, in den Signalen sichtbar werden. Auch musste aus dem breiten Spektrum der *Hg*- oder *Cd*-Lampe die gewünschte Anregungsfrequenz mittels präziser, optischer Bandpassfiltern⁴ selektiert werden, was den Aufbau komplizierter machte. Die Lumineszenzdiode

³von Seefelder der Messverstärker: *622MEA1530FKV2D*; von Burle (via Seefelder) die Vakuumröhre: *S83068E*

⁴von L'Oriel (www.lot-oriel.com); im Na⁺-System: Emissionswert 410nm mit $\lambda_{FWHM} = 10 \pm 2nm$

hat eine Bandbreite⁵ von $12nm$ (Graph 2.3.b) und somit die ähnliche Güte wie die Cd-Lampe mit optischem Filter.

In Kapitel 2 wird der neu entwickelte Absorptionsdetektor im Detail beschrieben.

1.3.2 Leitfähigkeitsanalyse am Dome C Eisbohrkern

Am Eisbohrkern werden im Feld verschiedene Analysen durchgeführt. Unter anderem werden die elektrische Leitfähigkeit des Eises (ECM, DEP) und die elektrolytische Leitfähigkeit des Eises (CFA-Leitfähigkeitsmessung) gemessen. Während in geringen Tiefen die Ausschläge in ECM, DEP und CFA-Leitfähigkeit weitgehend übereinstimmen, da sie in der Regel durch einen Schwefelsäureeintrag nach einer Vulkaneruption verursacht wurden, ist dies im Tiefenabschnitt von 2950 bis 3000 m, der in der Saison 2002/03 analysiert wurde, nicht mehr der Fall. Scharfe Ausschläge fehlen in ECM und DEP vollständig. In der CFA-Leitfähigkeit sind nach wie vor scharfe, wenn auch nicht mehr sehr hohe, Ausschläge vorhanden.

Auffällige Ausschläge in der Konzentration von Kalzium und Sulfat legten die Vermutung nahe, dass Gips ($CaSO_4$) gemessen wurde. Ein Teil des, vom als Staub abgelagerten, Gips könnte beim Schmelzen des Eises in Lösung gegangen sein und hätte die Ionenbilanz verfälscht.

Diese CFA-Ausschläge werden in Kapitel 3 näher untersucht.

⁵Messung der UV-LED durch ein Avantes-Spektrometer vom Institut für angewandte Physik (IAP)

Halbleiter- Absorptionsdetektoren

Kapitel 2

Halbleiter- Absorptionsdetektoren

2.1 Detektion von Natrium

Natrium gelangt vor allem als Meeressalzaerosol, das Kation vom Salz NaCl, nach Dome C. Den terrestrischen Anteil der Na⁺-Konzentration zu berechnen ist mit grosser Unsicherheit behaftet, da der Na⁺-Anteil am Staub nicht bekannt ist. Der terrestrische Anteil ist im Bereich unter 5% während dem Holozän bis 20% im letzten Gletschermaximum (LGM, last glacial maximum) ([Röthlisberger *et al.*, 2000], Bigler [2004]). Die Methode, tiefe Konzentrationen

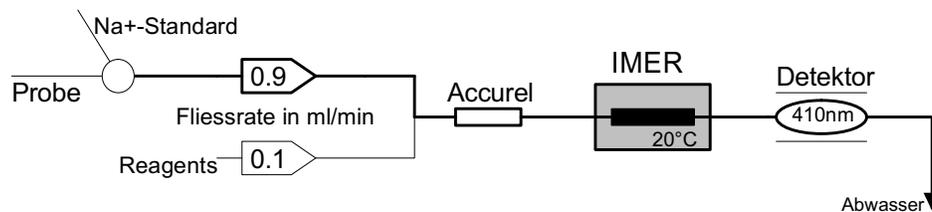


Abbildung 2.1: Das Schema des Natriumsystems

von Natrium in einem kontinuierlichen Strom von Probe und Reagenz zu messen, wurde von Röthlisberger [2000] für das CFA weiterentwickelt. Sie basiert auf der Arbeit von Quiles *et al.* [1993] und wurde ursprünglich für Messungen in der klinischen Chemie mittels Flow Injection Analysis (FIA) entwickelt. *o*-Nitrophenyl- β -D-galctopyranoside (ONPG, enthalten im Na⁺-Reagenz) wird durch das Enzym β -Galactosidase in Na⁺-Umgebung zu *o*-Nitrophenol katalysiert. Mit zunehmender Natriumkonzentration nimmt die Enzymaktivität zu und dadurch die Konzentration des Reaktionsproduktes *o*-Nitrophenol, welches photometrisch nachgewiesen wird. Die Absorption der Flüssigkeit ist nach Quiles *et al.* [1993] wie im Graphen 2.1.a dargestellt. Der Unterschied zwischen gemessenen Werten (rot) und der Absorption nach Quiles *et al.* [1993] (schwarz) hat einen konstanten Faktor und kommt von der unterschiedlichen Bauweise der beiden Systeme (CFA, FIA).

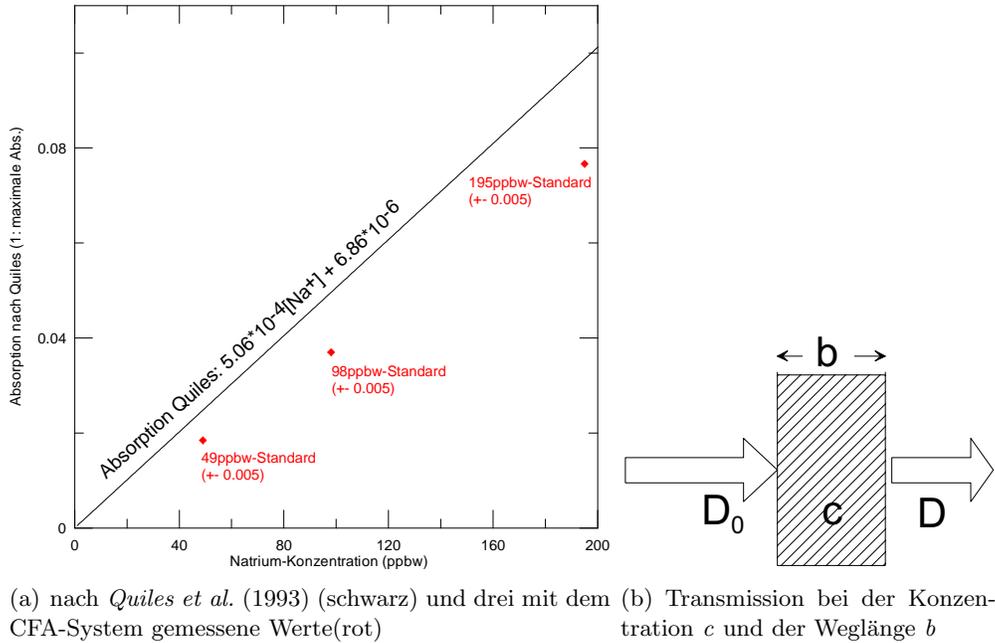


Abbildung 2.2: Das Absorptionsverhalten des Natriumsystems

Der Lichtstrahl durchläuft die mit Probe gefüllte Glasküvette und wird dabei von der Strahlungsintensität D_0 auf D (W/m^2) abgeschwächt.

$$\begin{aligned}
 D &= D_0 e^{-\epsilon cb} && \text{(Intensität)} \\
 T &= \frac{D}{D_0} = e^{-\epsilon cb} && \text{(Transmission)} \\
 \ln(T) &= -\epsilon cb && (2.1)
 \end{aligned}$$

Die Relationen¹ kommen bei der Absorptionsmessung zum Zuge. Die LED gibt die Strahlungsintensität D_0 am Anfang der Küvette (Länge b) vor, die Probe absorbiert in Abhängigkeit der Na^+ -Konzentration c und der Detektor misst die Ausgangsintensität D . Die Größe ϵ bezeichnet den Absorptionskoeffizient, dies ist eine Materialkonstante.

2.2 Konstruktion

2.2.1 Lumineszenzdiode (LED)

Die Lumineszenzdiode, Leuchtdiode oder **L**icht **E**mittierende **D**iode (LED, wie sie in der Umgangssprache genannt wird) gibt es erst seit wenigen Jahren im Wellenbereich des UV-Lichtes ($\lambda < 400\text{nm}$) oder in UV-nahen Wellenlängen. Das Prinzip dieser LED's bleibt jedoch dieselbe wie schon früher. Eine LED besteht aus einem Löcher-(p)-leitenden und einem Elektronen-(n)-leitenden Material. Dies erreicht man mit der sogenannten Dotierung dieser Materialien, d.h. der Zugabe von Fremdatomen (Al , P , In) in einem Verhältnis von der Größenordnung 1 pro 10^6 Gitterbausteinen. Am Übergang von n- und p-Gebiet treffen die Elektronen auf die Löcher und rekombinieren unter Aussendung eines Photons (Figur 2.3.a) der Frequenz ν .

¹nach [*Skoog und Leary* [1996]]

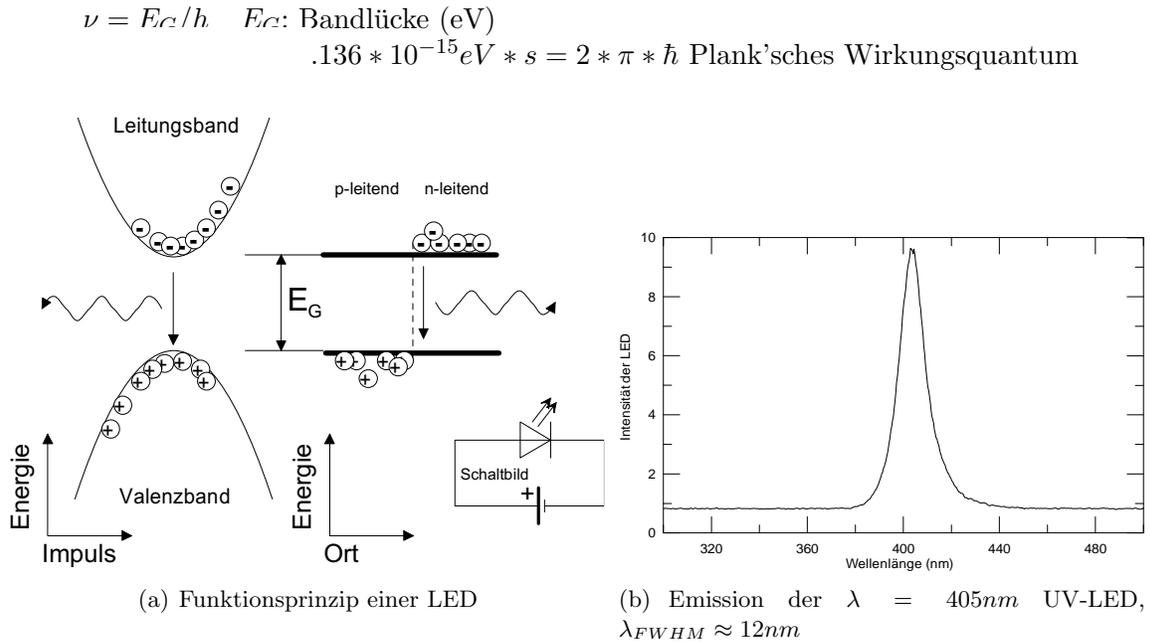


Abbildung 2.3: Die UV-Lichtdiode

Die neue Substrattechnik basiert auf Galliumnitrid (GaN ; Bandlücke von 3.4eV). Die Bandlücke von GaN ist noch klar grösser als beispielsweise die von Galliumarsenid (1.4eV; je nach Dotierung: IR-Licht bis gelb-grün), jedoch lässt sie sich unter Beigabe von Aluminium und Indium verkleinern und damit wird die LED-Farbe verändert (von UV bis fast rot). Die im Na^+ -Detektor verwendete² UV-Leuchtdiode wird aus Indium-Galliumnitrid ($InGaN$) gefertigt und emittiert mit der Wellenlänge von 405nm ($\Delta\lambda_{FWHM} = 12nm$). Es wurde eine

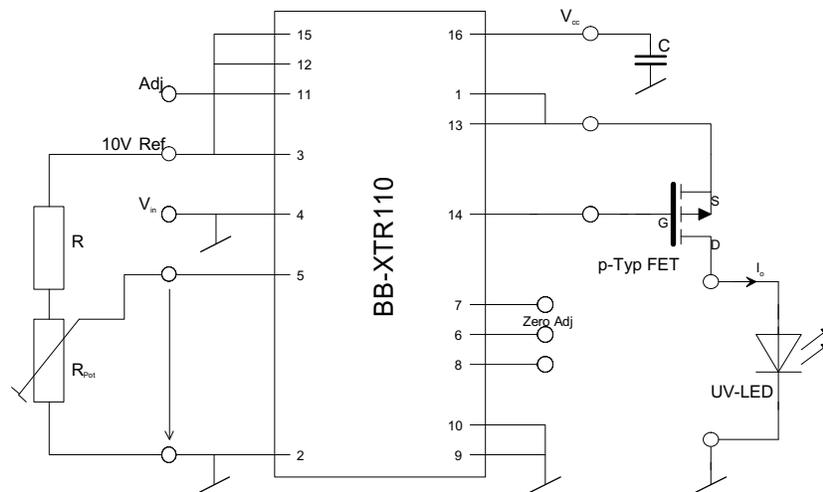


Abbildung 2.4: Schema der Konstantstromquelle für die LED mit einem BB-XTR-110

Konstantstromquelle mit einem XTR110³ von Burr-Brown entwickelt. Der Spannungsteiler

² von ETG-Tech (www.etgtech.com); ETG-5UV405-30 mit TO18-Gehäuse ("canned"-Version)

³ von Farnell (www.farnell.ch); BB-XTR110KU; Bestellnr. 594702

mit den Widerständen $RT1$ und $R1$ geben der Schaltung eine Referenzspannung zwischen 0 und 10V vor (Pin5), welche proportional zum Ausgangsstrom ist und diesen regelt. Die Schaltung ist so dimensioniert, dass sich der LED-Strom mit dem $1k\Omega$ -Trimpotentiometer $RT1$ zwischen 5 und 25mA variieren lässt. Der konstante Strom zur LED wird von einem MOSFET⁴ geregelt. Parallel zum Widerstand $R2$ (270Ω) kann die Spannung abgegriffen ($J1$) und somit indirekt der LED-Strom gemessen werden.

2.2.2 Photodiode

Die im Na^+ -System verwendete Photodiode⁵ wird von der deutschen Firma EPIGAP hergestellt. Die Photodiode ist in ihrer Funktionsweise der LED ähnlich. Eine Elektronen-(n)-leitende Schicht steht wieder im Kontakt mit einer Löcher-(p)-leitenden Schicht. Jetzt erzeugen die Photonen Elektronen-Lochpaare, die Bandlücke im Material verhindert, dass sie rekombinieren und so fließt ein Strom. Dieser Strom ist sehr klein⁶ und somit war es eine Herausforderung dieses feine Signal zu verstärken. Die Diode wird an den Minuseingang des OPA177⁷ angeschlossen. Das hat den Vorteil, dass der Spannungsabfall über der Diode und somit auch über der Grenzschicht, nur sehr klein ist (Eingangsoffsetspannung des OP's) und so der Dunkelstrom minimal wird (gemäss Herstellerangabe $< 4pA$). Die Schaltung konvertiert

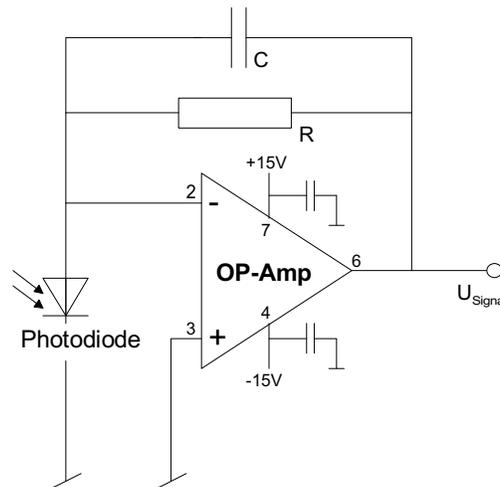


Abbildung 2.5: Schema des Strom-Spannungswandler und der Verstärkerschaltung

den Diodenstrom in eine Spannung. Der sehr kleine Diodenstrom fließt durch den grossen Widerstand $R1 = 4.7M\Omega$ und so fällt über R eine Spannung ab die mit dem DAQ-Pad gemessen werden kann. Mit diesem grossen Verstärkungsfaktor muss die Schaltung gut abgeschirmt bleiben, da auch kleine Störungen das Signal sichtbar verfälschen können. Auch könnten schnelle und grosse Temperaturschwankungen sichtbar werden. Der OPA177 von Burr-Brown zeichnet sich durch eine sehr gute elektrische und thermische Stabilität⁸ aus. Eine im Sommer

⁴ von Farnell (www.farnell.ch): VP0300L; Bestellnr. 739157

⁵ von "Egli,Fischer & Co." (www.efco.ch), EPD-150-0/2.5; Datenblatt Seite 61

⁶ bei Bestrahlung mit einer Wolframwendelbirne mit 15cm Abstand, ca. $4,5\mu A$

⁷ von Farnell (www.farnell.ch): OPA177; Bestellnr. 205023

⁸ das Datenblatt zum BB-OPA177 ist auf Seite 63 zu finden

2003 durchgeführte Messung von EPIGAP hat ergeben, dass die Empfindlichkeit der Diode bei der Detektionsfrequenz vom Na^+ -System (405nm) sehr temperaturunabhängig ist. Das dem Signal überlagerte Rauschen vom Detektor kann mit geeigneter Wahl des Kondensators $C = 2.2\text{nF}/\text{Keramik}$ minimiert werden.

2.2.3 Photonenzähler (PM)

Als Photomultiplier werden bei der Absorptionsmessung schon seit längerer Zeit das Modell H5701 – 50⁹ von Hamamatsu eingesetzt. Es ist, wie schon erwähnt, Ziel dieser Arbeit Photodioden als neue Detektoren ein zu setzen. Diese Halbleiterdetektoren versprechen (mit einigen Einschränkungen vgl. Abschnitt 2.2.2) diese Aufgabe zu erfüllen. Die Erfahrung hat gezeigt, dass "im Feld" die Messungen selten unter gleich idealen Bedingungen ablaufen, wie hier an der Universität im Labor. Aus diesem Grund wurde das neue Absorptionsmeter so dimensioniert, dass auch ein Adapter mit einem Hamamatsu-PM angeschlossen werden kann. So kann bei allfälligen Problemen mit der Photodiode auf den PM umgestellt werden. Auch in diesem Fall dient die UV-LED als Lichtquelle; es empfiehlt sich die Helligkeit durch Verminderung des LED-Stroms etwas zu verkleinern.

Das Funktionsprinzip¹⁰ dieser PM-Module ist dem der neuen Halbleiterdetektoren ähnlich. Die in die Vakuumröhre treffenden Photonen induzieren einen elektrischen Strom, der von einem Strom/Spannungswandler verstärkt wird und das Signal ergibt. Über den HV-Eingang (Hochspannungseingang) kann die Beschleunigung der Photonen im Messkopf verstellt und damit die Empfindlichkeit des PM verändert werden.

2.2.4 Detektorgehäuse

Das wichtigste Ziel eines neuen Gehäuses¹¹ war, die Platzeinsparung von LED und Photodiode zu nutzen und damit die Aussenmasse zu minimieren. Beim Aufbau der CFA-Anlage soll es möglich sein, die Detektoren auf möglichst kompaktem Raum übersichtlich und gut zugänglich anzuordnen. Es müssen auch die Anschlüsse von Probeflusschlauch und die elektrischer Verkabelung in die Planung einbezogen werden. Als ein ebenfalls wichtiger Punkt erscheint die Kompatibilität zu den Hamamatsu-PM's. Bei der Gestaltung der Gehäuse gab es somit viele Vorgaben.

Der ganze Aufbau richtet sich nach der optischen Achse: Lichtquelle, Küvette und Detektor müssen präzise in einer Linie liegen. Alle Teile (exkl. Montageteile) sind aus Aluminium gefertigt, mit engen Toleranzen um sicher zu stellen, dass die verschiedenen Bestandteile untereinander beliebig austauschbar sind.

Das Kernstück bildet die "U"-förmige Halterung für die Durchflussküvette¹². Die Küvette wird von Stahlfedern gehalten und zudem wird sie von PE-Schrauben fixiert. Der Zu- und Abfluss werden seitwärts entweder in entgegengesetzter oder in dieselben Richtung gelegt.

⁹das Modell H5701-50 ist nicht mehr im aktuellen (2003) Angebot von Hamamatsu - der H7711-13 scheint als Ersatz geeignet [pers. Mitteilung M.Hutterli]

¹⁰detailliertere Informationen, wie Datenblätter zum Hamamatsu-PM sind auf Seite 55 zu finden

¹¹Konstruktionspläne sind im Kapitel A.4 ab Seite 79 zu finden

¹²von HELMA (www.hellmaoptik.com), 40mm:178.010 – OS 10mm:179.010 – QS

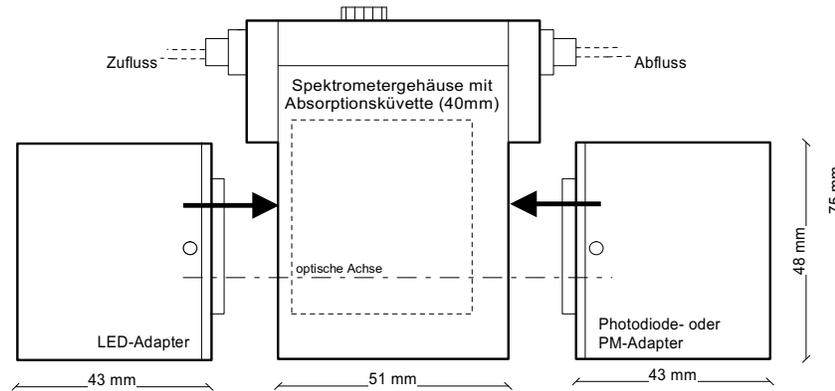


Abbildung 2.6: Bestandteile des Absorptionsspektrometers

Der aufgeschraubte Deckel schützt gegen Fremdlicht. Um die Lichtleitung in den PTFE-Schläuchen zu mindern, sollten diese schwarz sein¹³. Die Lichtquelle und die Lichtdetektion werden je seitwärts an diesen "Kern" angebracht (Vgl. Abbildung 2.6).

Die Lichtquelle hat die äussere Form eines Quaders und besteht aus einer Adapterplatte (vorläufig nur als "Adapter" bezeichnet), einer präzisen Stromquelle, der LED und einem Aluminiumgehäuse. Der Adapter muss sehr exakt gearbeitet sein, damit er genau an das Küvettengehäuse passt und in der optischen Achse liegt. Eine rechteckige Erhöhung beim Adapter greift präzise in die "U"-förmige Halterung ein und positioniert damit die Bohrung der LED an das Küvettenfenster. Die LED sitzt in einer POM-Hülse (isoliert gegen das Gehäuse) und wird mit einer Plexiglasbride an den Adapter gepresst. Hinter der LED, auf den Adapter geschraubt, befindet sich der kleine Print mit der Konstantstromquelle (Vgl. Abschnitt 2.2.1 Seite 17). Um auch den Print gegenüber dem Gehäuse zu isolieren, ist er auf PVC-Distanzhülsen montiert. Als Schutz und als Abschirmung gegen elektrische Störungen wird ein eckiges Aluminiumgehäuse angebracht. Es dient auch als Halterung der LEMO¹⁴-Vierpolstecker zur Spannungsversorgung.

Der Detektor, Photodiode oder Hamamatsu-PM, ist auf der anderen Seite des Gehäuses angebracht. Die Halterung der Photodiode ist fast genau die Achsenspiegelung vom LED-Adapter. Natürlich sind zur Montage der Photodiode andere Bohrungen notwendig, sie sitzt jedoch auch auf einer POM-Hülse und wird mit einer Bride festgepresst. Der Print mit dem Strom-Spannungswandler wird in gleicher Weise wie bei der LED auf den Adapter geschraubt. Das äussere Gehäuse unterscheidet sich dahingehend, als dass noch zusätzlich ein LEMO-Zweipolstecker montiert wird, der das Signal trägt.

Alle beschriebenen Teile haben eine Breite von 45 mm und somit ist gewährleistet dass die Gehäuse eng gereiht werden können.

¹³ von OMNILAB (www.omnilab.ch) PTFE-Schlauch schwarz id:0.5mm/ad:1/16"; Bestellnr. 6811

¹⁴ von LEMO (www.lemo.com) abgeschirmte Stecker 2Pol(Signal): 0S-Serie 302 /4Pol(Speisung): 1S-Serie

2.2.5 Zusammenbau

Die Montage des neuen Spektrometergehäuses ist einfach und sicher gegen Verwechslungen. Es werden fast ausschliesslich Nimbusschrauben M3 ("B" in Bild 2.7) verwendet. Die Küvette wird von einer oder zwei Stahlfedern in Position gehalten und zudem von einer PE-Schraube ("K", Grösse M3) festgepresst. Die schwarzen PTFE-Schläuche werden in diesem Bild noch mit selbstgedrehten Aluschrauben (M5) nach aussen geführt. Es ist geplant, dass die M5-Gewinde auf die Gewindegrösse 1/4"-28 vergrössert werden und so können die Aluschrauben mit ausgebohrten PEEK-Fittingstopper¹⁵ von Omnilab ersetzt werden. Die beiden Adapter

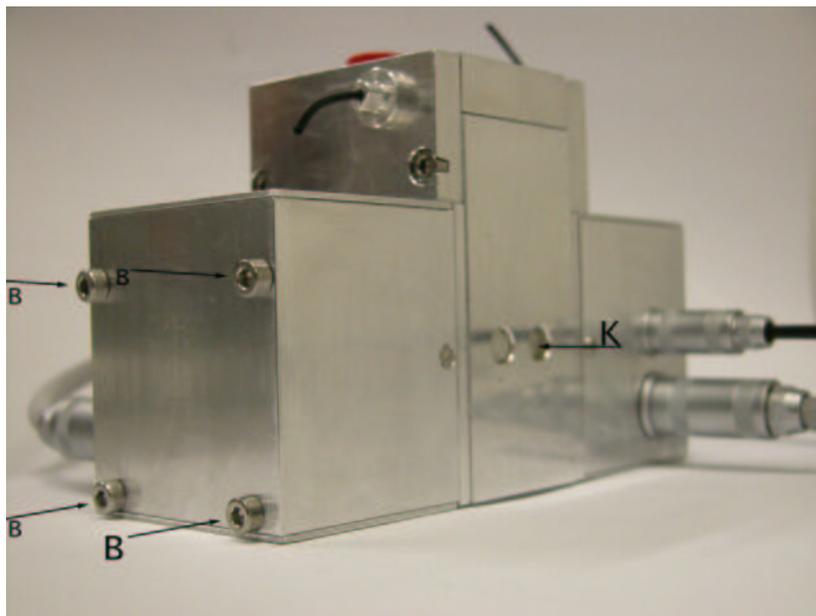


Abbildung 2.7: Spektrometergehäuse mit Halbleiterdetektor (hinten) mit LEMO-Stecker für Speisung und Signal. Im Vordergrund ist der Adapter mit der UV-LED zu sehen.

von LED und Photodiode haben zwar die gleichen Aussenmasse (Bild 2.8 und Bild 2.6 auf Seite 21), jedoch ist die Erhöhung, die in den Küvettenkanal greift, verschoben und so können die verschiedenen Adapter nicht verwechselt werden. Das Elektronikgehäuse (Bild 2.9), hat für alle Adapter diesselben Masse jedoch auf der Seite der Photodiode zwei Bohrungen. Es wird mit zwei versenkten Schlitzschrauben (M2) am Adapter fest geschraubt. Auf Bild 2.9 ist das isolierte μ -Blech ("mB") sichtbar, das den Print gegen das Gehäuse abschirmt. Es wird unter den Distanzhülsen fixiert.

¹⁵ von www.omnilab.ch: PEEK-Stopper Bestellnr. 409

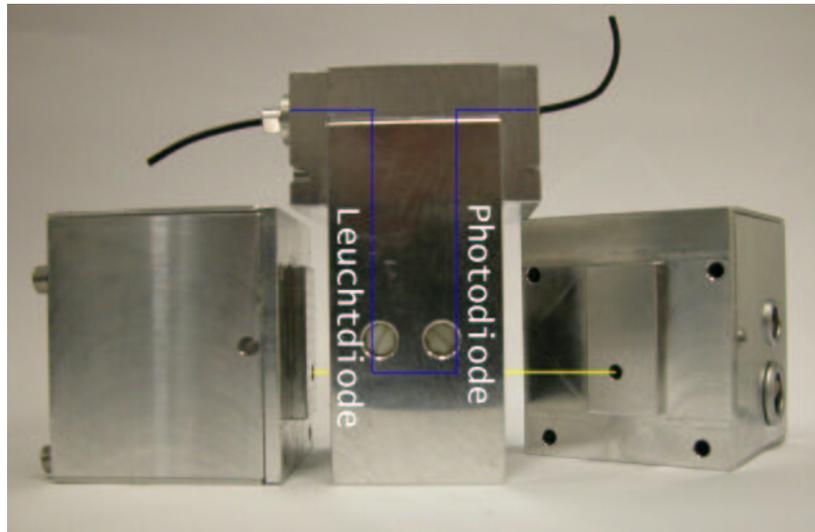


Abbildung 2.8: Montage der Halbleiter-Adapter

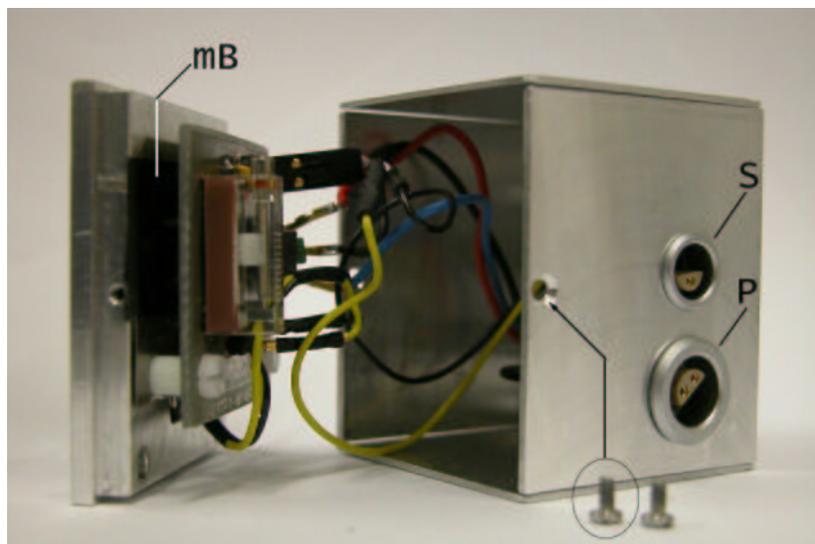
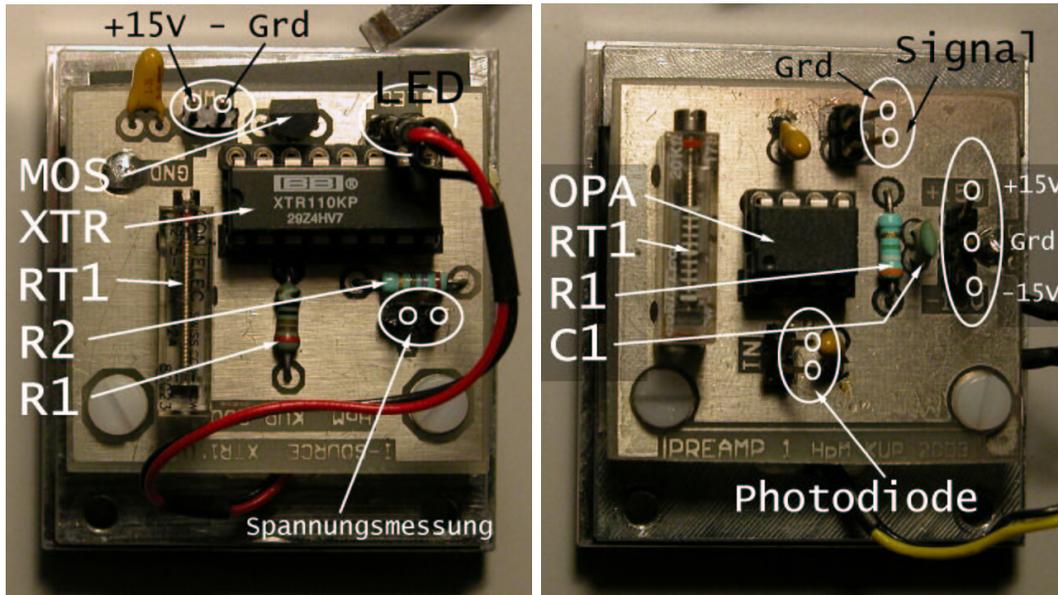


Abbildung 2.9: Adaptergehäuse



(a) Photodiode: Konstantstromquelle mit BB-XTR110 (b) LED: Verstärkerschaltung mit BB-OPA177

Abbildung 2.10: Elektronik des Spektrometers

In den beiden Bildern von 2.10 sind die bestückten Leiterplatten der Photodioden- und LED-Elektronik sichtbar. Beide Leiterplatten wurden speziell für diesen Zweck entwickelt. Bei der Bestückung muss darauf geachtet werden, dass die Leiter auf der Hinterseite z.T. auf die Vorderseite verdrahtet werden (speziell die Erdung!).

2.3 Messungen

Um die Charakteristik des neuen Detektors kennen zu lernen waren viele Tests nötig. Aufwändig waren sie speziell deshalb, weil sich Effekte wie Drift oder Störanfälligkeit erst in sehr langdauernden Messungen zeigten. Als Messgerät diente das DAQ-Pad 6020E von National Instruments¹⁶, die Daten wurden von einem Labview-Programm¹⁷ erfasst auf einen Wert pro Sekunde gemittelt und in Textform in eine *dat*-Datei geschrieben. Die Auswertung und die Visualisierung der Daten wurde mit dem Softwareprogramm "Grapher"¹⁸ vorgenommen.

Konstanz der Lichtquelle Probleme in der Konstanz des Stromes können dann auftreten, wenn die Netzspannung starken Schwankungen unterworfen ist. Das kann vorallem dann der Fall sein, wenn die Netzspannung von kleinen Generatoren erzeugt wird.

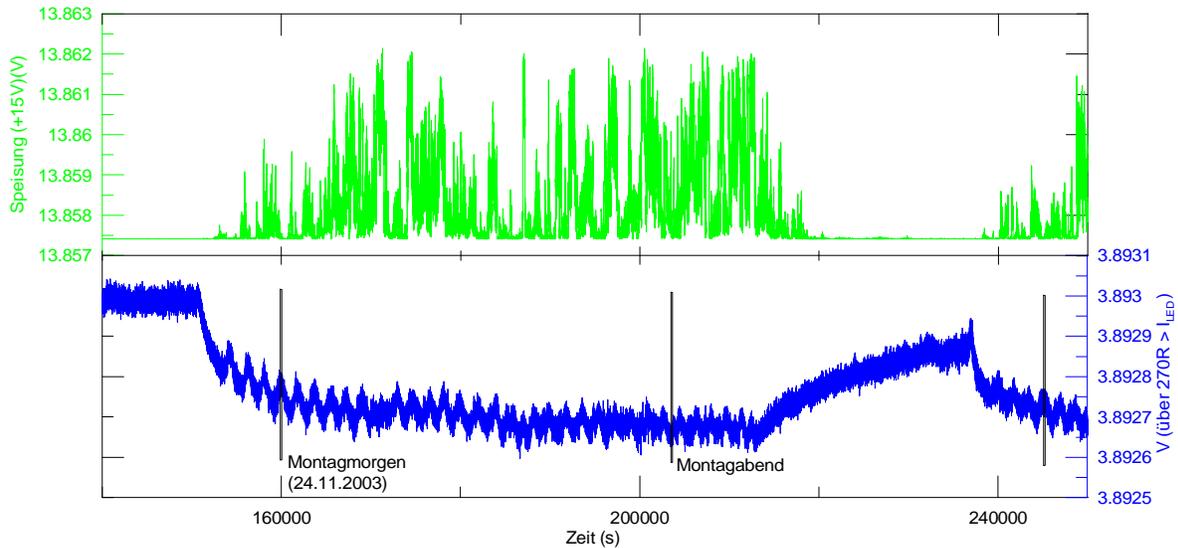


Abbildung 2.11: Der obere Graph zeigt gut, dass die 15V-Speisung des Detektors einen Tagesverlauf zeigt. Diese Schwankungen werden von der Schaltung geschwächt, sind aber auch im LED-Strom noch sehr schwach sichtbar ($\pm 200\mu V$)

Das UPS¹⁹ kann die meisten Unregelmässigkeiten ausgleichen, zudem werden die Schwankungen von zwei Stufen, der Spannungsversorgung²⁰ und dem Spannungsregler XTR110, abgeschwächt. Bei Testmessungen dieser Elektronik zeigte sich eine sehr kleine Drift des LED-Stroms von $13.46pA/s$ (Speisung $U_{15V} = 13.854 \pm 1.7 \cdot 10^{-3} V$; $U_{Ref} = 9.9951 \pm 2 \cdot 10^{-6} V$). Der reale Wert dürfte noch eher kleiner sein, da die Auflösung der Spannungsmessung beschränkt ist. Ein Messpunkt pro Sekunde gibt den Mittelwert von 1000 Messungen wieder und so werden kurzzeitige ($\ll 1s$) Signalauslenkungen geglättet. Die Auslenkungen des LED-Stroms vom Mittelwert sind so klein, dass sie im Photodioden- oder PM-Signal in den meisten Fällen

¹⁶das DAQ-Pad 6020E (www.ni.com) besitzt 16 Analog- Eingänge (Referenziert, einseitig geerdet) und wandelt diese mit einem 12-Bit A/D-Wandler in ein digitales Signal um (Vgl. Anhang Seite 58)

¹⁷von National Instruments; Version 4.1; Schaltschema im Anhang Seite 59

¹⁸von Golden Software Inc. www.goldensoftware.com; Version 4.00

¹⁹eine Notstrombatterie; bisher: Merlin-Gerin Pulsar-SX (Batterie 48V/7Ah)

²⁰von Distrelec (www.distrelec.ch): Power Supply TACO TML30215C Bestellnr. 362920

nicht sichtbar sind.

Dunkelstrom der Photodiode Um den Dunkelstrom der Photodiode, d.h. der Strom wenn kein Licht auf die Diode fällt, zu messen, wurde der Adapter vom Gehäuse weggenommen. Die Öffnung wurde dicht verschlossen und das Ausgangssignal vom OP-Amp aufgezeichnet.

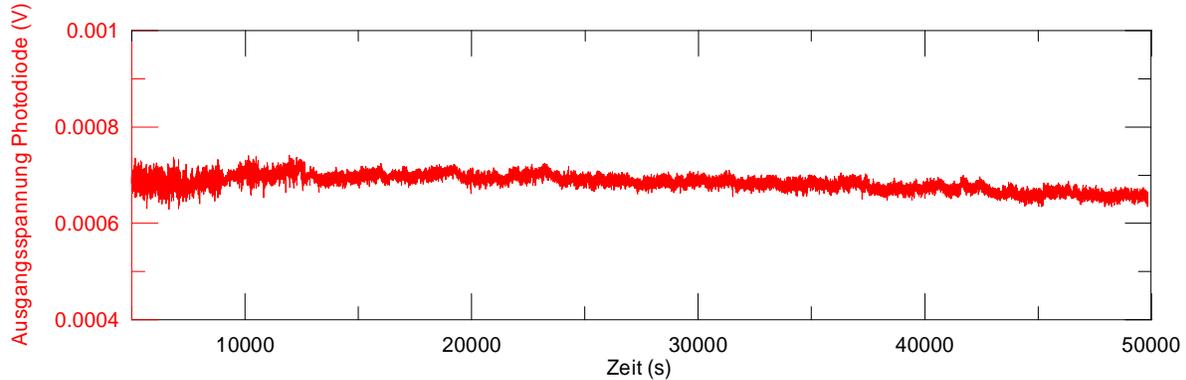


Abbildung 2.12: Der Dunkelstrom der Photodiode zeigt einen tiefen Wert und gute Konstanz

Der Mittelwert beträgt $616.7 \pm 11 \mu\text{V}$ was einem Dunkelstrom von 1.3pA entspricht und so den vom Hersteller angegebenen Wert unterbietet. Der Wert vom Datenblatt wurde bei einer Diode mit Vorspannung ($I_{LED} = 40 \text{pA}$ bei $V_R = 0.01 \text{V}$) bestimmt und bei dieser Beschaltung des OPA177 beträgt $V_R = 20 \mu\text{V}$ maximal. Somit ist die Vorspannung über die Sperrschicht bei der Diode kleiner und somit die Aktivierungsenergie für die Rekombination von Elektronen und Löcher ein bisschen höher.

Störungen im Signal Trotz vielen Versuchen und Änderungen zeigten sich immer wieder unregelmässige Ausschläge im Signal der Photodiode. Hier soll auf eines dieser Ereignisse näher eingegangen werden. Dieser Abschnitt soll auch helfen, bei allfälligen zukünftigen Problemen die Ursache in der Elektronik schneller zu finden oder auszuschliessen. Graph 2.13 zeigt einen Ausschnitt aus einer Langzeitmessung. Im Signal ist gut eine Stufung von 2mV zu erkennen. Diese hat die Ursache beim DAQ-Pad. Das Signal wird in einem Messbereich von 9V gemessen, was eine Signalaufösung von $v = V/2^{12\text{Bit}} = 2.2 \text{mV}$ ergibt (Vergleiche Anhang Seite 58). Gut ist der Ausschlag bei $t = 126'300 \text{s}$ zu erkennen.

Die naheliegendste Ursache liegt bei der Abschirmung von Elektronik und Signal. Wie schon erwähnt ist die Verstärkung des kleinen Photodiodenstroms sehr hoch, was zur Folge hat, dass kleine Störungen im Signal sichtbar werden können. Jedoch selbst mit aufwändigen elektrischen Abschirmungen, speziellen Steckverbindungen und Kabeln verschwanden die Ausschläge nicht. Einzig eine Verbesserung im Signal-zu-Rauschverhältnis konnte festgestellt werden. Die Elektronikgehäuse sind noch neu und nicht sehr erprobt. So kann sicher noch eine Verbesserung in der Abschirmung erzielt werden. Eine mögliche weitere Ursache dieser Störung kann in der elektro-statischen Aufladung eines der Bauteile oder des Detektorgehäuses liegen. Dazu wurde das Gehäuse separat geerdet. Diese Massnahme brachte die erhoffte Wirkung und Störungen wurden keine mehr beobachtet (Vgl. Na^+ -Standardserie Seite 28). Trotzdem ist

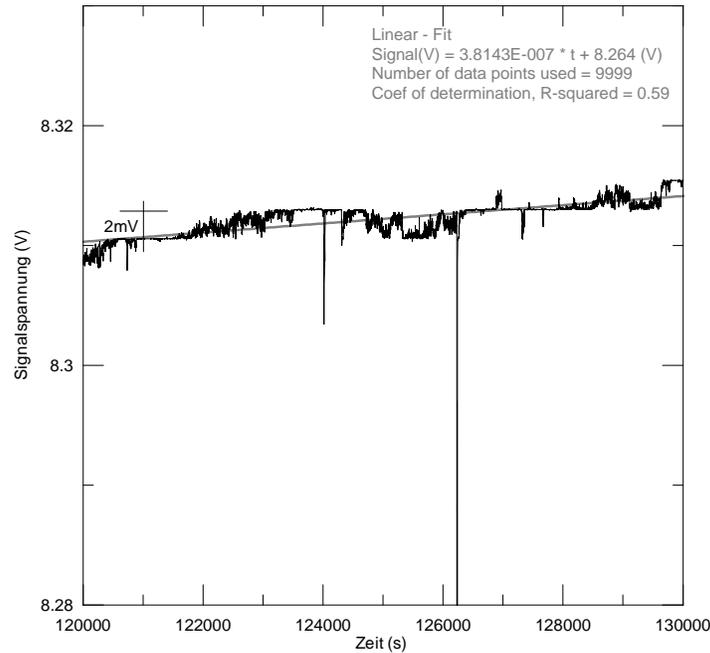


Abbildung 2.13: willkürliche Störungen im Signal

die Gefahr von Störungen nicht ganz gebannt, da an Orten wie beispielsweise Dome C (Antarktis) keine Erdung vorhanden ist. Es muss für die Problematik der schwachen statischen Aufladung eine bessere Lösung gefunden werden.

Eine weitere Fehlerquelle wäre die Elektronik selbst. Die klassische Elektronik kommt bei diesen grossen Verstärkungen an ihre Grenzen. So hat man sich auf Details wie sogenannte "Kriechströme" und sorgfältige Leiterführung zu kümmern. Bei der Planung der Leiterplatte wurde auf möglichst optimale Signalführung und gute Abschirmung geachtet. Trotzdem kann es der Fall sein, dass aus kleinen Strömen auf der Leiterplattenoberfläche ein Spannungsunterschied zwischen dem Grund vom "+"-Eingang (Pin3) und dem Grund vom "-"-Eingang (Pin2) resultiert. Die Verdrahtung wurde mehrfach geändert ohne dass dies eine Verbesserung gebracht hätte.

Die Spannungsversorgung mit $\pm 15V$ ist selten die Ursache für Störungen, da sie wie in Graph 2.11 gezeigt sehr konstant ist. Sollte es trotzdem zukünftig Probleme mit der Konstanz der $\pm 15V$ -Speisung des Operationsverstärkers geben (z.B. durch eine schwankende Netzspannung) kann ein Stabilisierungsmodul gemäss Anhang Seite 58 geschaltet werden.

Kleine Störungen sind ärgerlich, jedoch ist es in diesen Fällen trotzdem möglich, eingeschränkt Absorptions-Messungen vorzunehmen. Es wird vorrangiges Ziel sein, den Detektor weiter zu perfektionieren. Jederzeit hat man die Möglichkeit ohne Einschränkungen die Messungen mit dem Hamamatsu-PM's durchzuführen. Der Adapter dazu ist vorhanden.

Natriumstandardserie Zur Kalibration der Daten vom Natriumkanal werden nach den Messungen immer wieder Standardlösungen mit bekannter Na^+ -Konzentration (High: 195ppbw, Medium: 98ppbw und Low: 49ppbw) gemessen. Graph 2.14 zeigt eine typische Standardserie im Natriumsystem. Die rote Messkurve wurde mit einem Hamamatsu-PM auf-

gezeichnet und die schwarze Messung stammt vom Halbleiterdetektor. Die zeitliche Verschiebung der Signale kommt daher, dass die beiden Detektoren seriell geschaltet waren. In beiden Fällen dienten LED's, welche auch in Serie geschaltet waren, als Lichtquellen.

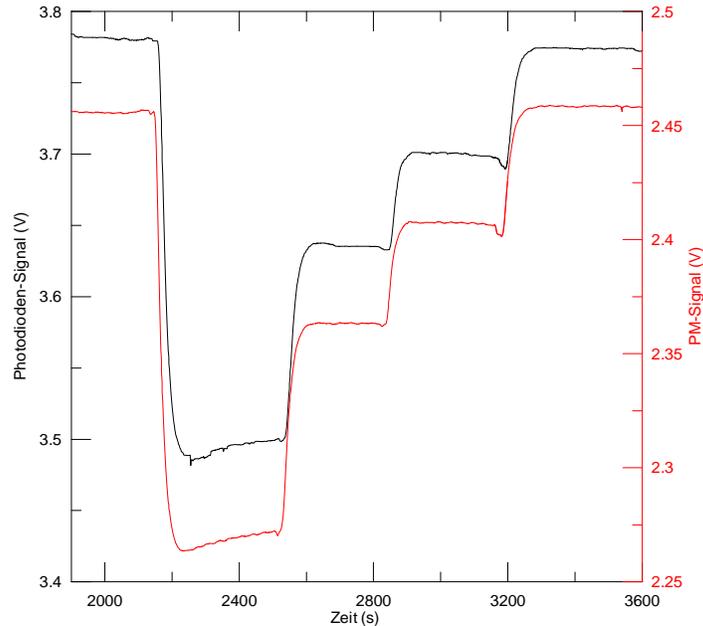


Abbildung 2.14: eine Standardserie im Na^+ -System gemessen mit Hamamatsu-PM und Halbleiterdetektor

Temperaturabhängige Messung Um den Einfluss der Temperatur auf die Messung zu prüfen wurde der 195ppbw- Na^+ -Standard bei verschiedenen Gehäusetemperaturen gemessen. Das gesamte Spektrometer (inkl. Elektronik) war den genannten Temperaturen ausgesetzt, wie es aus dem Graph 2.15 ersichtlich ist. Die markanten Unterschiede in der Signalhöhe zeigen, dass darauf geachtet werden muss, dass die Raumtemperatur über längere Zeit konstant bleibt. Probleme bei der Messung wird das nicht bereiten, da das Gehäuse dank seiner Masse nur sehr träge auf Temperaturänderungen reagiert. Zudem kann in der Nachbearbeitung der Daten ein möglicher (sehr langsamer) Drift des Signals korrigiert werden.

Übertragungsverhalten An der Charakteristik des Absorptionsdetektors interessiert auch das Übertragungsverhalten von der Lichtquelle (LED) zum Detektor (Photodiode und Hamamatsu-PM). Es zeigt, ob die Detektoren ein lineares Verhalten gegenüber Veränderungen in der Transmission zeigen. Die Lichtstärke der LED wurde durch die Variation des Stromes verändert. Die, im Lichtstrahl liegende, Küvette war mit Reinstwasser (kein Fluss) gefüllt. Der Graph 2.16 zeigt deutlich dass die Leuchtstärke linear vom LED-Strom abhängt ($r_{PM}^2 = 0.9992$ bzw. $r_{PD}^2 = 0.9993$).

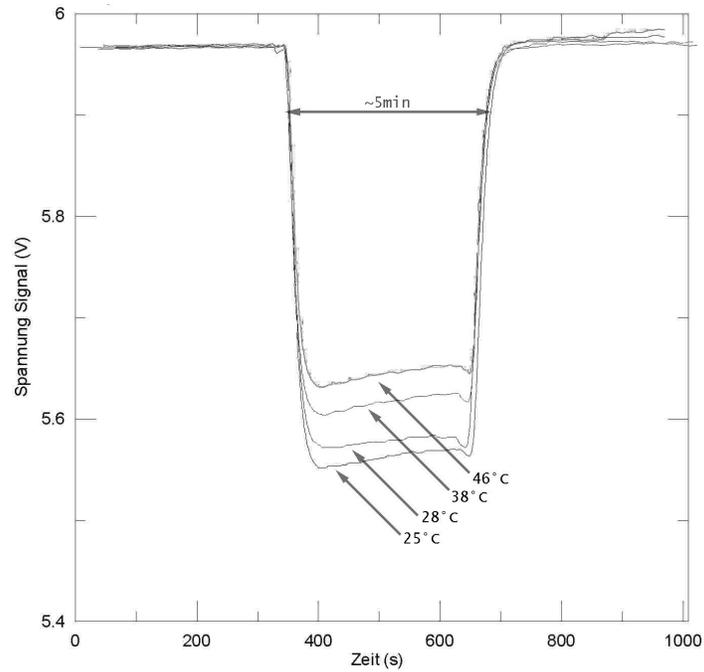


Abbildung 2.15: Einfluss der Temperatur auf den 195ppbw-Standard im Na⁺-System

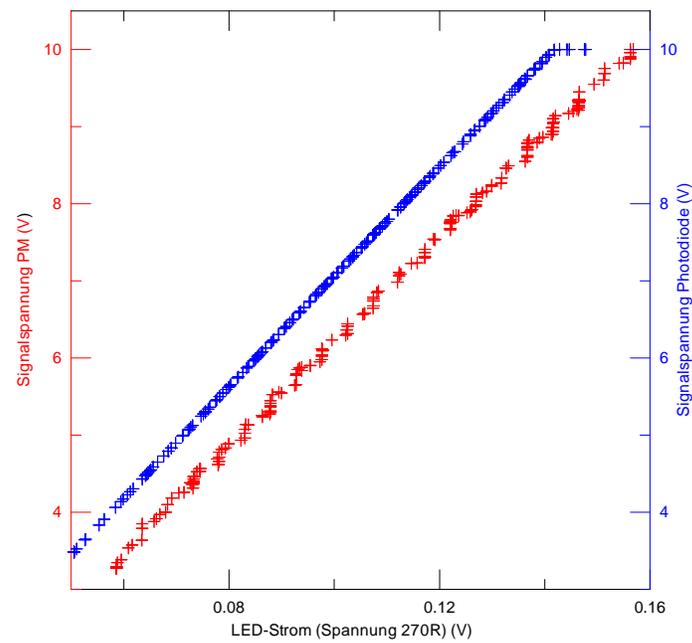


Abbildung 2.16: Übertragungsverhalten der LED zu Photodiode und Photomultiplier von Hamamatsu

2.4 Ausblick

Es gelang mit dem neuen Detektor eingeschränkt die Absorptionsmessung von Natrium (Na^+) vorzunehmen. Wichtige Kenngrößen wie Drift und das Signal-Rauschverhältnis sind schon sehr gut. Es ist ein vorrangiges Ziel, die Qualität des Halbleiter Detektors weiter zu verbessern und die statische Aufladung zu eliminieren.

Das gleiche physikalische Messprinzip wird bei Nitrat (NO_3^-) verwendet. Es muss eine andere LED mit der Wellenlänge im Bereich von 540nm ²¹ eingebaut werden. Die bei Natrium verwendete Photodiode ist bei dieser Wellenlänge rund 10-mal weniger sensitiv und sollte daher mit einer anderen Halbleiterdiode ersetzt werden. Die Messung mit dem Hamamatsu-PM (Typ *H5701 – 50*) ist gut auch in diesem Wellenbereich möglich. Bei vier der neun CFA-Messkanälen kommt das Fluoreszenzprinzip (Ca^{2+} , HCHO , H_2O_2 , NH_4^+) zum Einsatz. Die kompakte Bauweise der Detektoren, die uns die LED's ermöglichen, bringen hier am meisten Platzersparnis, da der Detektor rechtwinklig zur Lichtquelle liegt. Um die Erfahrung vom Bau des Absorptionsspektrometergehäuses zu nutzen und hinsichtlich der Feldmessungen in Bremerhaven, wo auch Ca^{2+} und NH_4^+ -Ionen gemessen werden werden, wurde von Yvan Schärmeli ein Prototyp²² gefertigt.

²¹z.B. die LED ETG-5CE525-15 von www.etgtech.com

²²auf das Fluoreszenzgehäuse wird auf Seite 50 kurz eingegangen

Seltene Leitfähigkeitmaximas im Dome C - Eisbohrkern

Kapitel 3

Seltene Leitfähigkeitmaximas im Dome C - Eisbohrkern

Abkürzung	Bedeutung
[X]	Konzentration eines Stoffes X
Anionen	negativ-geladene Ionen (SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^-)
H_{eff}	effektive Azidität in ($\mu\text{Eq/kg}$)
Kationen	positiv-geladene Ionen (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , H^+ , Mg^{2+})
ky BP	1000 Jahre vor der Gegenwart (1.1.1950)
λ	Äquivalentleitfähigkeit ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \mu \text{Eq}$)
L	Leitfähigkeitsprodukt eines schwerlöslichen Salzes
ppbv	Volumenanteil pro Milliarde (10^{-9})
ppmv	Volumenanteil pro Million (10^{-6})
ppbw	Gewichtsanteil pro Milliarde (10^{-9}) \Rightarrow ng/g
ppmw	Gewichtsanteil pro Million (10^{-6}) \Rightarrow $\mu\text{g/g}$
$\mu\text{Eq/kg}$	mikro(10^{-6})-Äquivalent pro kg

Tabelle 3.1: Konstanten, Einheiten und Abkürzungen zur Leitfähigkeit

3.1 Überblick Bohr- und Messsaison 2002/03 auf Dome C

Im Rahmen der europäischen Zusammenarbeit im Projekt EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) nahm die Universität Bern mit dem CFA-System an der Messsaison 2002/03 auf Dome C teil. Die Bohrung wurde bei einer Tiefe von 2871m wieder aufgenommen und es galt sie möglichst weit und somit nahe an den Felsuntergrund zu treiben. Dieses Ziel wurde mit einer Tiefe von 3200m erreicht. Eis aus dieser Tiefe ist das älteste je gebohrte Eis und stellt ein Klimaarchiv dar das bis 840ky BP zurück reicht. Das Bohren wurde mit zunehmender Tiefe (wärmeres Eis im Kontakt mit dem Felsuntergrund) sehr aufwändig und das geförderte Eis war von schlechterer Qualität. Die Eisbohrkerne waren durchsetzt mit Brüchen und Absplitterungen. So wurde die Verarbeitung aufwändiger und zudem werden die Messungen schwierig werden, da Teile vom Eis kontaminiert sein könnten. Das sogenann-

Ion	λ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^2 / \mu\text{Eq}$)	Umrechnung von ($\mu\text{Eq}/\text{kg}$) zu (ppbw)	M (g)
Ca^{2+}	59.5	$2\mu\text{Eq}/\text{kg} = 40\text{ppbw}$	40.0
Cl^-	76.34	$-1\mu\text{Eq}/\text{kg} = 35.5\text{ppbw}$	35.5
F^-	55.4	$-1\mu\text{Eq}/\text{kg} = 19\text{ppbw}$	19.0
H^+	349.85	abgeleitet aus ECM-Messung	1.0
K^+	73.48	$1\mu\text{Eq}/\text{kg} = 39\text{ppbw}$	39.1
Mg^{2+}	106.00	$2\mu\text{Eq}/\text{kg} = 24\text{ppbw}$	24.3
Na^+	50.15	$1\mu\text{Eq}/\text{kg} = 23\text{ppbw}$	23.0
NH_4^+	73.55	$1\mu\text{Eq}/\text{kg} = 18\text{ppbw}$	18.0
NO_3^-	71.44	$-1\mu\text{Eq}/\text{kg} = 62\text{ppbw}$	62.0
SO_4^{2-}	79.80	$-2\mu\text{Eq}/\text{kg} = 96\text{ppbw}$	96.1

Tabelle 3.2: Äquivalentleitfähigkeit λ , die Umrechnung in (ppbw) und das Molgewicht M verschiedener wichtiger Ionen. Quelle: Macmillan's Chemical and Physical Data, V1.4, 1992 EXWI-Bibliothek: ONP206

te "Processing" der Eisbohrkerne wurde an Ort vorgenommen. Es umfasst die Inspektion und Vermessung der frisch gewonnenen Eiskerne. Danach werden sie in Längsprofile geteilt, diese werden verpackt und für den Transport nach Europa vorbereitet. Einige Messungen finden direkt mit dem "neuen" Eis statt (Tabelle 3.3). Ein Teil des Eisbohrkernes, $3\times 3\text{cm}^2$ im Querschnitt, wurde für die FIC¹- und CFA-Messung verwendet.

ECM	Leitfähigkeit	DC-Messung an Eis
DEP	Dielektrizität	AC-Messung an Eis
FIC	Ionen im Schmelzwasser	NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-}
CFA	Ionen im Schmelzwasser	NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , HCHO, H_2O_2 , Staub, DC-Messung an Wasser

Tabelle 3.3: Messungen auf Dome C 2002/03

3.2 Verschiedene Leitfähigkeitsmessungen

3.2.1 Leitfähigkeit von Eis

Die Leitfähigkeit von Eis ist gegeben durch die Verfügbarkeit von freien Ladungsträgern. Es existieren zwei verschiedene Theorien über den Aufenthaltsort dieser Ladungsträger im Eisgefüge: die Theorie von *Jaccard* [1965] und das Modell von *Wolff und Paren* [1984]. Die Jaccardtheorie hat sich weitgehend durchgesetzt (*Petrenko und Whithworth* [1999]) und basiert auf dem Transport von Defekten im monokristallinen Eis². Es werden drei verschiedene Arten von Defekten unterschieden: Ionendefekt eingebracht durch ein H_3O^+ bzw. OH^- -Ion und dem Bjerrumdefekt (D,L-Defekt). Im niederfrequenten Spektrum dominieren die Säuren. Es ergibt sich ein Zusammenhang von $[\text{H}^+]$ und Leitfähigkeit, welche mittels ECM gemessen werden kann. Das Modell von Wolff und Paren stützt sich auf die Existenz von flüssigen Adern

¹Abkürzungen sind auf Seite 55 aufgeführt

²ähnlich wie gezielt gesetzte Defekte in Silizium die Leitfähigkeit im Halbleiter definieren

zwischen den Eiskristallen mit hoher Säurekonzentration. Die Leitfähigkeit im polykristallinen Eis ist linear zu $[H^+]$ und wird zur innerkristallinen Leitfähigkeit addiert.

Das wichtigste Ziel der Leitfähigkeitsmessung am Eis ist das Auffinden von Vulkanhorizonten. Bei einer Eruption werden unter anderem grosse Mengen H_2S und SO_2 in die Atmosphäre gebracht welche zu Schwefelsäure (H_2SO_4) oxidiert werden. Mit Schwefelsäure angereicherter Niederschlag erhöht die Leitfähigkeit dieser Schicht markant, und diese ist in der Messkurve gut sichtbar. Die Vulkanhorizonte vereinfachen die Datierung der Eiskerne direkt, bis in geringe Tiefen, solange man den Zeitpunkt der Eruption kennt. Indirekt helfen diese auffälligen Ereignisse, Messkurven von Eiskernen, die an verschiedenen Orten gebohrt wurden, zu synchronisieren.

Die Leitfähigkeit vom Eis oder Schmelzwasser wird bestimmt durch die Konzentrationen von Spurenstoffen. Dies erlaubt, zusammen mit anderen Messungen, Aussagen über die Zusammensetzung des Eises zu machen. So lässt sich beispielsweise die ungefähre Konzentration von Hydroniumionen aus dem ECM-Leitwert bestimmen. Die Publikationen von *Wolff et al.* [1997], *Barnes et al.* [2002] und *Legrand und Mayewski* [1997] geben zu diesem Thema einen guten Überblick.

ECM-Messung

Das ECM (Electrical Conductivity Measurement) wurde von *Hammer* [1980] begründet und in Bern von J.Schwander weiterentwickelt. In der Vorbereitung wird ein Eiskern der Länge nach geschnitten und die Fläche gereinigt. Die Messung geht vonstatten indem sieben Elektroden über die gesamte Länge, in kleinen regelmässigen Abständen, auf das Eis gepresst werden. Dieser Vorgang ist automatisiert und da sechs Messungen gleichzeitig gemacht werden, auch wenig fehleranfällig gegenüber Verunreinigungen. Zwischen den Elektroden wird eine DC-Spannung von 350V angelegt und dann der im Eis fliessende Strom gemessen. Es konnte von *Schwander et al.* [1983] gezeigt werden, dass die Volumenleitung gegenüber der Oberflächenleitung überwiegt (bei $-15^\circ C$) und somit dass mit dieser Messmethode Aussagen über den Leitwert (in nS) des Eises gemacht werden können. Nach *Legrand et al.* [1987] und *Zumbrunnen* [2000] gelten folgende Relationen:

$$I = a * [H^+]^\alpha \quad \text{mit } a = 29.41, \alpha = 1.10 \text{ auf Dome C} \quad (3.1)$$

Es ist möglich, die Konzentration von Hydroniumionen (H^+) als Differenz von Anionen und Kationen zu berechnen³ und diese in Relation mit dem ECM-Signal zu setzen. Schon früher diente die Bilanzierung der Ionenkonzentrationen dazu, das ECM-Signal chemisch und quantitativ zu erklären (*Zumbrunnen* [2000], *Legrand et al.* [1987], *Legrand* [1987], *Legrand* [1988], *Moore et al.* [1994], *Mulvaney und Peel* [1988], *Moore et al.* [1992]). Es wäre möglich, die ECM-Apparatur mit ihren sechs Elektroden zu eichen, sodass mit der Messung des Leitwertes (nS) auch auf die Leitfähigkeit ($\mu S/cm$) geschlossen werden kann. Dazu sind aufwändige Eichmessungen notwendig, wo Parameter wie z.B. der Abstand zwischen den Elektroden und die Auflagefläche eine entscheidende Rolle spielen.

³diese Berechnung wird mit Gleichung 3.3 auf Seite 36 durchgeführt

DEP-Messung

Neben dem ECM liefert das DEP (Dielectric Profile) Informationen über die Leitfähigkeit des Eises bei verschiedenen Frequenzen. Der Eisbohrkern⁴ wird in einem schwingenden elektrischen Feld gemessen (Wolff *et al.* [1997], Moore und Paren [1987], Wilhelms [1996]), sozusagen als Dielektrikum in einem Kondensator mit 110 Elektrodenpaaren. Die Frequenz wird automatisch zwischen 20Hz und 300kHz variiert und dies einzeln bei allen Elektroden. Es lässt sich damit die maximale Hochfrequenz-Leitfähigkeit σ_{inf} bestimmen. Der bei einer Frequenz von 100kHz gemessene Wert σ liegt σ_{inf} am nächsten (Abweichung von 1-2%) und wird meistens als Resultat der DEP-Messung angegeben.

Da σ_{inf} temperaturabhängig ist, müssen die Daten auf eine Temperatur von -15°C korrigiert werden. Die Leitfähigkeit ist, wie auch beim ECM, durch die Azidität bestimmt, jedoch tragen auch die Cl^- - und NH_4^+ -Ionen zur DEP-Leitfähigkeit bei (Moore *et al.* [1992], Wolff *et al.* [1997]). In der Publikation von Udisti *et al.* [2000] wird sogar auf ein Zusammenhang zwischen DEP-Signal und SO_4^{2-} hingewiesen. Dieser Zusammenhang konnte im Tiefenausschnitt von 2950 bis 3000m des Dome C Eisbohrkerns nicht gezeigt werden.

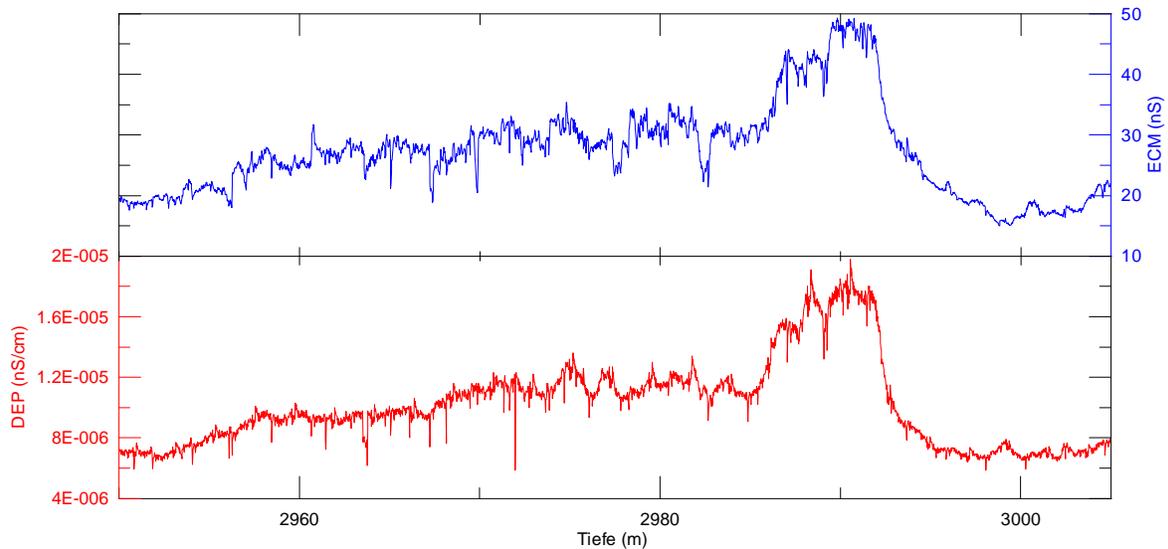


Abbildung 3.1: Daten von DEP- und ECM-Messung auf Dome C 2002-03 in einer Tiefe von 2950-3005m

⁴entsprechend 4 bag = 2.20 m; längere Zeit bei konstant tiefen Temperaturen (ca. -20°C) gelagert

3.2.2 Leitfähigkeit des Schmelzwassers

$$\Delta C = \sum_i [X_i^+] - \sum_j [Y_j^-] \quad (3.2)$$

$$\text{Kationen: } \sum_i [X_i^+] = [\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{K}^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{H}^+] \quad (\mu\text{Eq/kg})$$

$$\text{Anionen: } \sum_j [Y_j^-] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (\mu\text{Eq/kg})$$

Für die folgende Abschätzung wurden nur die Spurenstoffe berücksichtigt die auf Dome C den Hauptanteil ausmachen (*Legrand [1987]*, *Legrand und Mayewski [1997]*). Somit werden die Spurenstoffe wie NH_4^+ , K^+ und Mg^{2+} nicht in der Rechnung berücksichtigt. Es ergibt sich für das auf Dome C gewonnene Eis folgende Ionenbilanz:

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] + [\text{Ca}^{2+}] = [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (3.3)$$

Leitfähigkeitsmessung im CFA-System

Neben der Konzentration verschiedener Ionen wird mit dem CFA auch die Leitfähigkeit des Schmelzwassers kontinuierlich gemessen. Dies geschieht in einer Zweipunktdurchflusssonde. An zwei Platin-Kontakten, die sich in einer Durchflussküvette⁵ befinden, wird eine Spannung angelegt. Der dadurch induzierte Strom in der Probe wird von dem, an der Sonde angeschlossenen, Leitfähigkeitsmessgerät⁶ gemessen. Die so gemessene spezifische Leitfähigkeit σ ist vom geometrischen Aufbau der Sonde abhängig (d: Abstand - A: Fläche der Kontakte). Es gilt $\sigma = G \frac{d}{A} = GK$ mit K als Zellkonstante abhängig von der verwendeten Sonde und G als Leitfähigkeit der Lösung. Da die Leitfähigkeit mit der Temperatur korreliert ist, wurden die Sonde und die Schläuche mit einem Peltierelement konstant auf 25°C stabilisiert.

Die Gesamtkonzentration der Ionen gewichtet nach ihrer Mobilität (λ : Äquivalentleitfähigkeit) gemäss folgender Relation⁷

$$\sigma = \left(\sum_i \lambda_i [X_i^{\pm}] \right) * \rho_{Probe} + a[\text{CO}_2]_{\text{dissoz}} + bU_{\text{Offset}} \quad (3.4)$$

$$\text{mit den phys. Einheiten: } \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right) = \left[\sum_i \left(\frac{\mu\text{S} * \text{cm}^2}{\mu\text{Eq}} \right) \left(\frac{\mu\text{Eq}}{\text{kg}} \right) \right] * \left(\frac{\text{kg}}{\text{cm}^3} \right) + \left(\frac{\mu\text{S}}{\text{cm}} \right)$$

bestimmt die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung. Für die Dichte des Probewassers ρ_{Probe} wurde 1003kg/m^3 (bei 25° C) verwendet und $a[\text{CO}_2]_{\text{dissoz}}$ ist die im Wasser gelöste Menge von CO_2 , in Form von Karbonat und Bikarbonat. Wasser im CO_2 -Gleichgewicht mit der Atmosphäre ($[\text{CO}_2]=350\text{ppm}$; $T=25^\circ\text{C}$) hat eine spezifische Leitfähigkeit von $0.892 \mu\text{S/cm}$. Dieser Wert ist für die Messung sicher viel kleiner, da die Lösung nicht in die CO_2 -Sättigung geht und eine tiefere CO_2 -Konzentration $[\text{CO}_2]$ herrscht. Zwischen dem analogen Ausgang des Messgerätes und der vom DAQ-Pad effektiv gemessenen Spannung besteht ein Unterschied, der

⁵von VWR-USA (www.vwrsp.com): Amberscience Inc. Micro-flow cell mit K=100

⁶von VWR-USA: AmberScience Inc. Model 1056

⁷Die Äquivalentleitfähigkeit λ_i ist in der Tabelle 3 Seite 33 zu finden

mit bU_{Offset} in die Rechnung einfließt. Der Unterschied wirkte sich, in der CFA-Messaison 2001/02 auf Dome C, mit $+0.0354\mu\text{S}/\text{cm}$ (pers. Mitteilung von M. Bigler) auf die Leitfähigkeitsmessung aus. Zwischen der Konzentration von H^+ und dem Leitwert G (nS) von der ECM-Messung besteht nach *Hammer* [1980] eine Relation in der Form $a * G^b$ ($\mu\text{Eq}/\text{kg}$). Dieses Verhältnis stellt eine empirische Tatsache dar. Speziell fällt auf, dass Ausschläge in der Ionen-Konzentration nicht dieser Gesetzmässigkeit folgen. So zeigt sich auch in der Bilanz eines Ausschlag aus dem Holozän ein Defizit an Hydroniumionen. Somit kann plausibel gemacht werden, dass die Relation (Gleichung 3.1), wie sie in der Rechnung zur Ionenbilanz verwendet wurde (Graph 3.2), nur für tiefe Konzentrationen oder die Basislinie des ECM-Signals zutrifft (*Zumbrunnen* [2000]). Der Graph 3.3 zeigt die errechnete und gemessene Leitfähigkeit des Schmelzwassers. Das gelöste Kohlendioxid und die Offsetspannung wurden bei dieser Rechnung nicht mit einbezogen. Sie tragen in diesem kurzen Tiefenintervall einen konstanten Beitrag bei (*Bigler* [2004], *Staffelbach* [1990]).

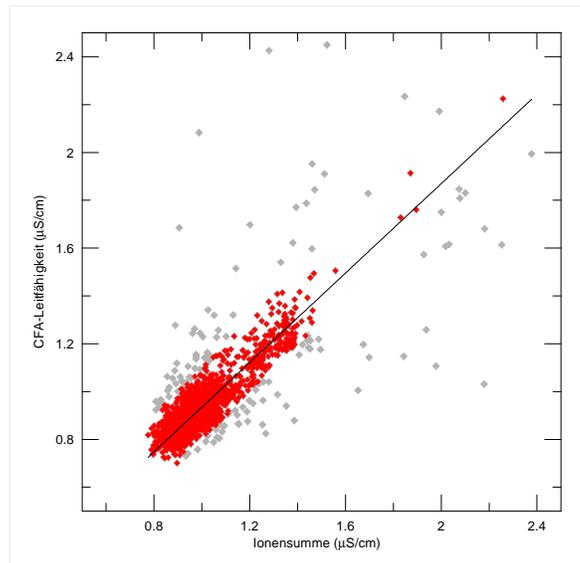


Abbildung 3.2: Alle im Text genannten Ionen summiert ergeben eine Leitfähigkeit die mit $r_{grau}^2=0.67$ mit der Leitfähigkeit des Schmelzwassers korrelieren. Die H^+ - Konzentration wurde mit der Relation 3.1 gerechnet. Es wurden hier diejenigen Datenpunkte weggelassen, bei welchen die Differenz zwischen gerechnetem und gemessenem Wert grösser als $0.15\mu\text{S}/\text{cm}$ war (5.9% der Datenpunkte) und die Korrelation verbesserte sich auf $r_{rot}^2=0.82$.

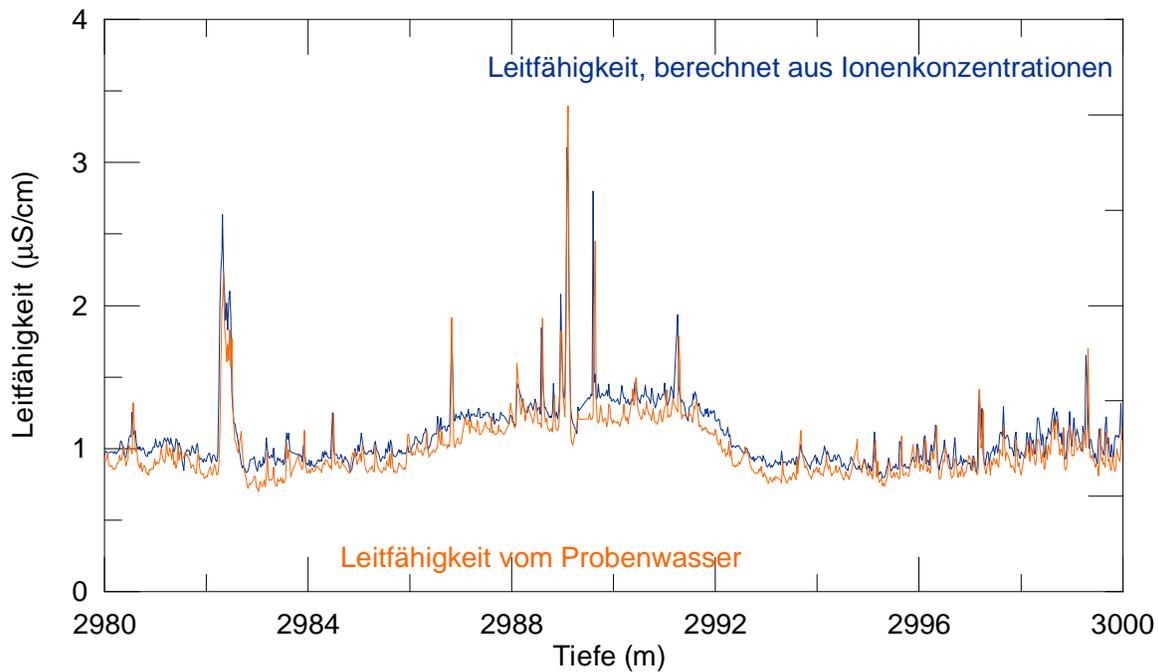


Abbildung 3.3: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit des Schmelzwasser

3.3 Problemstellung und Erklärungsansatz

Verschiedene Tiefenabschnitte des Dome C Eisbohrkerns zeigen in der Konzentration der Spurenstoffe markante Ereignisse in den Konzentrationen von Sulfat und Kalzium. Diese Ausschläge sind auch in der Leitfähigkeit des Schmelzwassers zu finden, jedoch sind sie im ECM-Signal nicht sichtbar (z.B. Graph 3.3). Zudem fällt an den Ionenbilanzen von ausgewählten Ausschlägen auf, dass ein grosses Kationendefizit resultiert. Diese beiden Sachverhalte werden an den Daten von einer Tiefe von 2950 bis 3000m näher untersucht. Dies ist Eis von einem Alter von 555 bis 591ky BP (*pre12 timescale F. Parrenin*) und kommt in die Warmzeit 15 zu liegen. Die Daten von Natrium Na^+ , Kalzium Ca^{2+} und der DC-Leitfähigkeit am Schmelzwasser wurden mit der Berner CFA-Anlage gemessen. Die Daten von Sulfat SO_4^{2-} , Chlorid Cl^- und Nitrat NO_3^- wurde mit dem *Fast Ion Chromatograph* (FIC) gemessen und von R. Udisti zur Verfügung gestellt. Die Daten von der DC-Leitfähigkeit vom Eis wurden mit dem Berner ECM-Gerät gewonnen. Die Umrechnung des Leitwertes in (nS) zu ($\mu\text{Eq}/\text{kg}$) wurde mit der Gleichung 3.1 mit den Parametern $a = 29.41$, $\alpha = 1.10$ (*Zumbrunnen [2000]*) vorgenommen. Die Daten von Magnesium, Kalium und Fluor aus IC-Messungen in verschiedenen europäischen Labor, lagen zur Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit noch nicht vor. Um die Daten⁸ besser miteinander vergleichen zu können wurden die Tiefenskalen von allen Komponenten synchronisiert und auf eine Auflösung von 2cm gemittelt. Auch wurden Datensätze mit offensichtlich ungültigen Eintragungen ("NaN", 0-Wert) ignoriert.

⁸das gesamte hochaufgelöste Ionenprofil von 2950 bis 3000m findet sich ab Seite 38

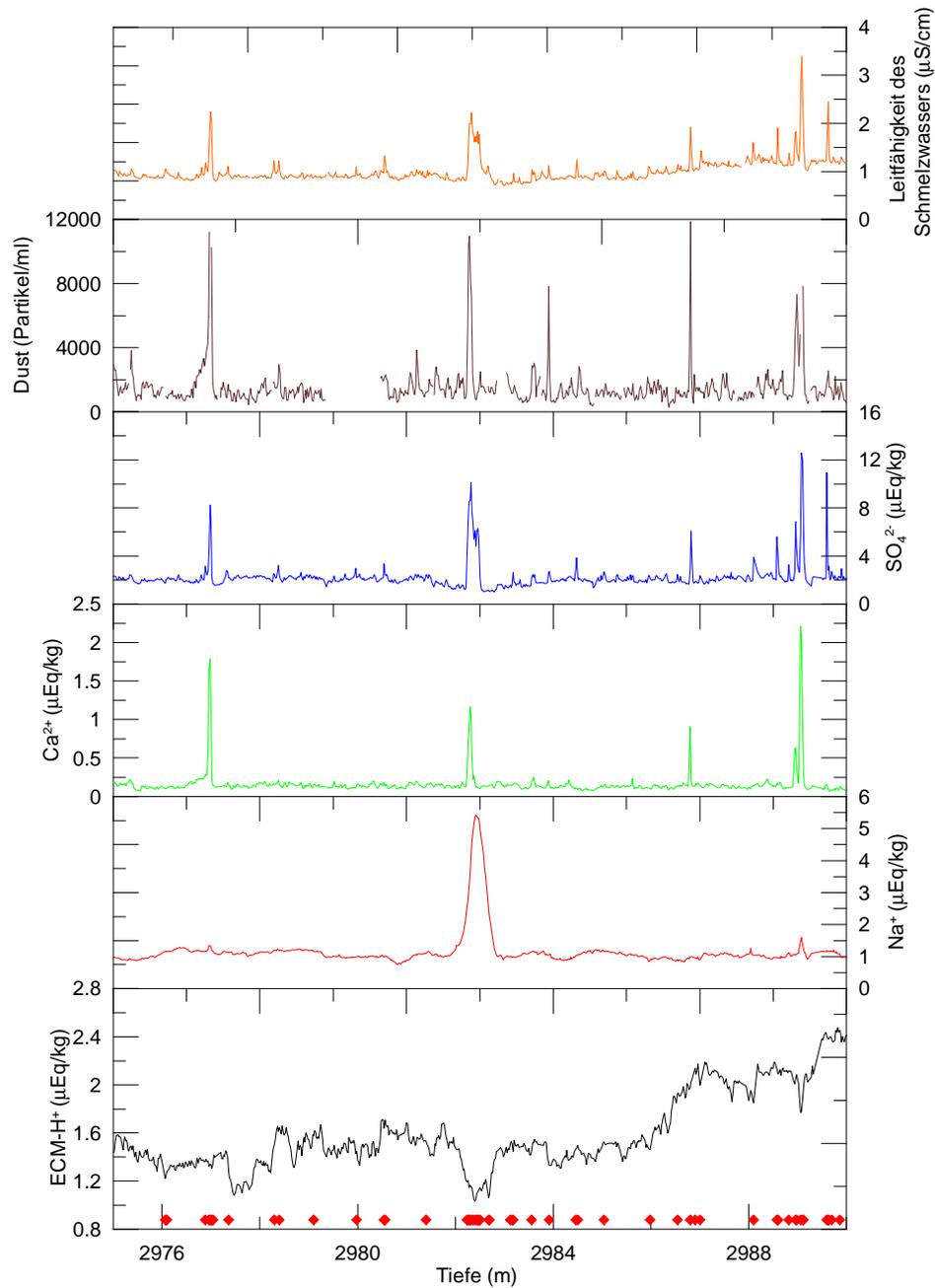
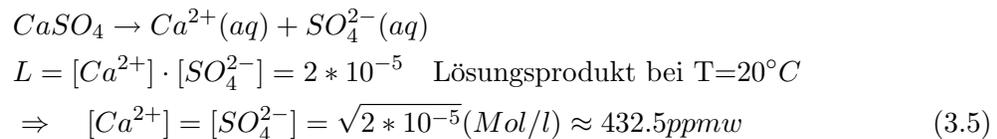


Abbildung 3.4: Die Spurenstoffkonzentrationen und das ECM- H^+ im Tiefenausschnitt von 2980 - 2990 m vom Dome C Eisbohrkern. Die roten Punkte im ECM-Diagramm kennzeichnen die Tiefen wo die Ionenbilanz gegenüber der H^+ -Konzentration eine besonders hohe Differenz ($>0.15\mu S/cm$) aufweist, das sind 5.9% der Daten.

3.3.1 Sulfat- und Kalziumausschlag

Wie im Graphen 3.3 sichtbar, haben drei Ausschläge (in den Tiefen von 2977.0m, 2986.7m, 2989.0m) eine sehr ähnliche Charakteristik. Sie zeigen auffällige Ausschläge ausschliesslich in den Ionen-Konzentrationen von Sulfat SO_4^{2-} und Kalzium Ca^{2+} . Die Konzentration von Sulfat zeigt wie erwartet neben den Ausschlägen eine recht konstante Basislinie die vorwiegend aus mariner biologischer Aktivität (MSA) herrührt. Das Ereignis bei 2982.3m hat eine etwas andere Zusammensetzung mit eindeutigen Ausschlägen auch in der Na^+ , Cl^- und NO_3^- -Konzentration. Dies ist ein Ereignis wie bei den Ascheinträgen in den Tiefen von 2788.08 und 2832.72m, wie dies von P.Barnes (Poster EGS-Meeting 2003 in Nizza) näher untersucht wurde. Er vermutet ihren Ursprung in submariner vulkanischer Aktivität. Die basische Staubschicht vermochte die Säure zu neutralisieren was zur der Senke im ECM-Signal (H^+ -Konzentration) führte. Hier jedoch sind die drei Ausschläge mit Sulfat- und Kalzium von Interesse.

Bei diesen Ereignissen ist immer auch eine erhöhte Konzentration von Staub und der elektrischen Leitfähigkeit des Schmelzwassers ersichtlich. Das ECM-Signal jedoch zeigt keine Veränderung und somit scheinbar keine Ausschläge in der H^+ -Konzentration. Eine naheliegende Erklärung wäre die teilweise Dissoziation vom schwerlöslichen terrestrischen Salz $CaSO_4$ (Gips), was zu eben diesen Ausschlägen führen könnte. Das Gips kann, in kleinen Mengen angelagert an Staub, in das Eis eingebracht werden. Die Herkunft dieser Partikel ist vorwiegend Patagonien und Feuerland (*Delmonte et al.* [2004]), in der Nähe zu Salzseen (Bolivien) mit hohen Konzentrationen von $CaSO_4$ und $MgSO_4$ (pers. Mitteilung M. Grosjean). Beim Schmelzprozess ($T \approx 40^\circ C$) des Eises und auch im CFA-System ($T \approx 20^\circ C$) können auch schwerlösliche Salze in kleinen Mengen dissoziieren.

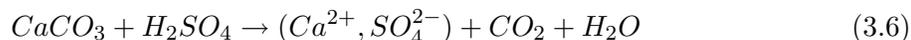


Das Lösungsprodukt L ist das Mass für die dissoziierte Menge eines schwerlöslichen Salzes in gesättigter Lösung. Die Menge nimmt mit der Temperatur und mit niedrigem pH-Wert zu. Die Gleichung 3.5 führt zu einer sehr hohen Konzentration von gelöstem Gips (Ca^{2+} , SO_4^{2-}) in Sättigung. Der Ausschlag an Kalzium und Sulfat liegen bei maximal 44.2ppbw ($2.21 \mu Eq/kg$) bzw. 604.6ppbw und somit bei einer maximalen Konzentration von Gips (im Ausschlagsmaximum) von $[CaSO_4] = 300.56ppbw$. Selbst dieses Extremum berechnet für $T=20^\circ C$ ist weniger als ein Promille der Sättigung (432.5ppmw). Da der Prozess der Dissoziation relativ schnell abläuft (wenige Sekunden), die Reaktionsdauer zwischen Schmelzkopf und Messzelle aber ungefähr eine Minute ist, wäre zu erwarten dass eine wesentlich grössere Menge von Gips in Lösung geht.

Es zeigt sich im Vergleich der Ionenkonzentration von Sulfat und Kalzium, dass der Sulfatausschlag (in $\mu Eq/kg$) im absoluten Wert viel grösser ist und somit immer nur ein sehr kleiner Teil vom Sulfat (maximal entsprechend der Konzentration von Kalzium, vgl. Relation 3.5) mit einem Gipseintrag erklärt werden kann. Der grösste Teil des Sulfateintrags bedarf einer anderen Ursache denn Gips.

Es gibt noch eine andere chemische Reaktion aus der Kalzium und Sulfat resultiert. So beim Zusammentreffen von Schwefelsäure H_2SO_4 und Kalk $CaCO_3$. Dies ist denkbar beim Schmelzen des Eises von einer Tiefe wo sich ein vulkanisches Ereignis mit erhöhter Konzentration

von Schwefelsäure und Staub (mit Kalkanteilen) niedergeschlagen hat.



Diese Relation kann mit dem Vergleich der Messung von CO_2 trockenextrahiert vom Eis und gemessen im Schmelzwasser, eruiert werden. Untersuchungen von *Legrand* [1987] haben gezeigt, dass diese beiden Werte im Holozän sehr gut übereinstimmen und so erscheint auch dies als Ursache der Ausschläge als unwahrscheinlich; auch im Tiefeneis.

3.3.2 Kationendefizit

Bei der Bilanzierung der Ionen-Ausschläge (Tiefen von 2977.0m, 2982.3m, 2986.7m, 2989.0m);⁹ viel auf, das im Maxima des jeweiligen Ausschlages stets ein Kationendefizit resultierte. Dieser Sachverhalt ist in dieser Tiefe bei allen Ausschlägen zu beobachten. Die in Graph 3.2 eliminierten Daten, nach dem Kriterium dass die Differenz zwischen gemessener Leitfähigkeit am Schmelzwasser und der zu erwartenden Leitfähigkeit aus der Ionensumme (berechnet inklusive geschätzte H^+ -Konzentration) grösser ist als $0.15\mu\text{S}/\text{cm}$ ist, sind fast immer bei Ausschlägen¹⁰.

Der Tiefenintervall zur Bildung der Ionenbilanz wurde abhängig zur Breite des Ausschlags (Diffusion) gemäss Graph 3.5 abgeschätzt und ist verschieden für jede Komponente. Die Differenz zwischen positiv und negativ geladenen Ionen, könnte durch die noch nicht gemessenen Kationen Kalium K^+ oder Magnesium Mg^{2+} wettgemacht werden. Nach *Legrand et al.* [1987] ist die Menge von Kalium auf Dome C vernachlässigbar klein ($[\text{K}^+] < 0.2\mu\text{Eq}/\text{kg}$) und somit in dieser Rechnung nicht relevant. Da Magnesium auch in terrestrischen Salzen zu finden ist (MgSO_4 , MgCO_3) wäre ein zu Kalzium synchroner Ausschlag denkbar. Das Kationendefizit liegt zwischen 3.3 und $5.6\mu\text{Eq}/\text{kg}$ was einer Mg^{2+} -Konzentration von 39.6 bis 67.2 ppbw entspricht. Im Holozän betrug die Konzentration von Mg^{2+} durchschnittlich 3 ppbw und selbst im LGM (*last glacial maximum*) betrug sein Wert nur ungefähr 20 ppbw und Ausschläge kamen nicht über 45 ppbw hinaus. Magnesium kann so ein Teil des Defizit erklären, es erscheint jedoch sehr unwahrscheinlich, dass das ganze Defizit damit erklärt werden kann.

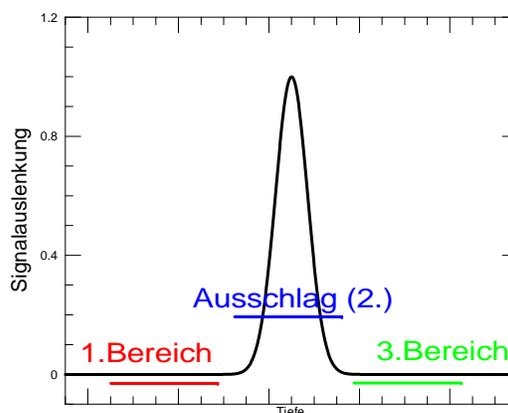


Abbildung 3.5: Tiefenintervalle zur Ionenbilanz

Nach *Legrand* [1987] kann die Konzentration an Hydroniumionen (H^+) im Eis anhand der Konzentration der übrigen relevanten Ionen berechnet werden. Diese Konzentration entspricht der Differenz von Kationen und Anionen gemäss der Relation 3.3. Mit der ECM-Messmethode gibt es noch eine andere Möglichkeit Aussagen über die Konzentration von Hydroniumionen zu machen. Auffällig am ECM-Signal ist, dass im Vergleich zum jüngeren Eis im Bohrkern

⁹die Ionenbilanzen sind ab Seite 69 zu finden

¹⁰markiert im Ionenprofil (ab Seite 38) mit roten Punkten in der Konzentration von Sulfat

markante Ausschläge fast ganz zum Verschwinden gekommen sind (Vgl. Graph Seite 67). Das H^+ -Ion diffundiert sehr stark (EGS-Nizza 2003 - Poster von P.Barnes, *Barnes et al.* [2003]) und so liegt es nahe, dass der grösste Teil möglicher Ausschläge nicht mehr eindeutig sichtbar sind. Die H^+ -Ausschläge sind diffundiert. Auch im Signal der DEP-Messung kann dieses Verschwinden beobachtet werden.

$$\overline{m}_z = \frac{1}{\Delta z} \sum_z^{z+\Delta z} |\delta c(z)|$$

Dies wird auch von der Grafik 3.6 verdeutlicht. Es zeigt den mittleren Konzentrationsgradient \overline{m}_z (nS/m) bzw. (ppbw/m) nach *Barnes et al.* [2003]. Dabei werden die Differenzen $|\delta c(z)|$ zwischen den Messpunkten in einem Tiefenintervall Δz gemittelt.

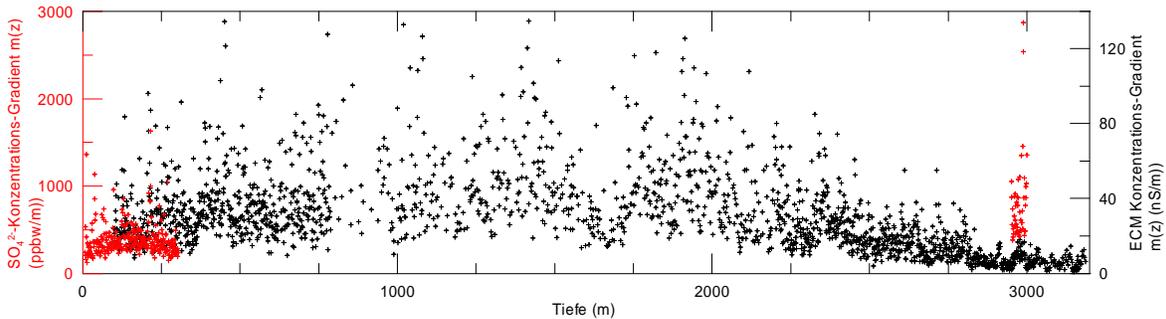


Abbildung 3.6: sogenannter "mean absolute gradient" $m(z)$ nach *Barnes et al.* [2003], ein Mass zur Abschätzung von der Steilheit von Ausschlägen und so indirekt der Diffusion. Neben dem Konzentrationsgradient vom ECM-Signal (schwarz) ist auch der von Sulfat (rot) bei den verfügbaren Daten sichtbar.

Es ist gut sichtbar wie \overline{m}_z bis zu einer Tiefe von 2200m grossen Schwankungen unterworfen ist und dann gegen kleine Werte konvergiert. Ein Indiz, dass das H^+ -Ion diffundiert ist. Diffundierte Hydroniumionen als fehlende Kationen in der Ionenbilanz steht nicht im Widerspruch zu den Ausschlägen in der Leitfähigkeit des Schmelzwassers. Wie mit im Graph 3.3 auf Seite 38 mit einer linearen Näherung nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate (eine Methode die von einem y-Offset unbeeinflusst ist) gezeigt werden konnte, korrespondieren die Leitfähigkeits-Ausschläge sehr gut mit den gemessenen Ionen-Daten $r^2=0.82$ überein. Dies ist ebenfalls ein starkes Indiz dass bei der Ionenbilanz kein noch nicht beachtetes Ion mit hohen Konzentrationen zu erwarten ist. Es müsste sonst als Differenz im Leitfähigkeitsvergleich sichtbar sein.

3.4 Folgerung

Die Zusammensetzung des Eises aufgrund der Ionenbilanz lässt sich nicht eindeutig rekonstruieren. Eine sichere Aussage darüber ob die untersuchten Ausschläge von dissoziiertem Gips kommt lässt sich nicht machen. Der mögliche Eintrag wäre aber sicher sehr klein und auch nicht der wesentliche Anteil am jeweiligen Ausschlag. Das Sulfat überwiegt sehr stark. Dieser

starke Eintrag von SO_4^{2-} zusammen mit einer Menge Staub und der vermutlichen Gegenwart eines Hydroniumion-Ausschlags legt die These nahe, dass es sich bei diesen Ausschlägen um Ereignisse vulkanischen Ursprungs handeln könnte (*Udisti et al.* [2000]). Das Fehlen vom H^+ -Ausschlag ist sehr wahrscheinlich auf die Diffusionsprozesse zurück zu führen und nicht auf die mögliche Gegenwart von Gips. Die Differenz zwischen den berechneten und der am Schmelzwasser gemessenen Leitfähigkeit (im Maximum der Ausschläge) ist klein und somit wurden alle relevanten Ionen in die Rechnung einbezogen. Trotzdem ergibt sich ein wesentliches Kationendefizit in der Ionenbilanz. Dies macht die Diffusion von H^+ sehr wahrscheinlich. Folgende weitere Schritte sind nötig um die These zu prüfen und weiterführende Erkenntnisse zu finden.

- Weitere Messungen sind nötig, insbesondere mit der Ionenchromatographie (IC). So wäre es von grossem Interesse die Konzentrationen von Magnesium Mg^{2+} in diesen Bereichen zu kennen. Wie erwähnt finden sich in Salzseen neben Gips auch andere terr. Salze wie z.B. Epsomit (MgSO_4) und somit könnte Magnesium einen ähnlich (kleinen) Ausschlag zeigen.
- Messungen an den Staubpartikel zur Ermittlung ihrer chemischen Zusammensetzung, könnte weitere Informationen geben ob und in welchen Mengen Gips mit dem Staub transportiert wird. Eine Möglichkeit die Gipsmenge zu ermitteln, wäre mit dem gefriertrocknen des Eises und dann REM- (Rasterelektronenmikroskop) und Röntgenuntersuchungen wie dies in der Geologie schon länger üblich ist [persönliche Mitteilung M. Grandjean].
- Es fehlen noch detailliertere Untersuchungen der Eigenschaften des Tiefeneises. Wie beispielsweise die Diffusion, die ab einer gewissen Korngrösse stagnieren könnte (*Barnes et al.* [2003]), und die genaue Definition der einzelnen Glazial-Interglazialzyklen.

Änderungen am CFA- System

Kapitel 4

Änderungen am CFA- System

Die CFA-Anlage ist auf dem Rücktransport aus Concordia Station spurlos verschwunden. Das System muss komplett neu gebaut und die vielen Einzelteile neu angeschafft werden. Auf der einen Seite verschwand eine aufwändig gebaute und erprobte Apparatur und andererseits war es auch eine Chance neue technische Innovationen und Erfahrungen in die Neuanschaffungen einbringen zu können. Im Folgenden werden wenige dieser neuen Errungenschaften erwähnt.

4.1 Durchlauferhitzer

Wie beispielsweise in der CFA-Publikation von *Röthlisberger et al.* [2000] ersichtlich ist, durchläuft das Reagenz-Probegemisch bei den Kanälen von NH_4^+ , NO_3^- und HCHO jeweils eine beheizte Strecke um die chemische Reaktion zu beschleunigen. Dazu wurde ein isoliertes Wasserwärmebad gebaut das mit einer Heizfolie auf einer konstanten Temperatur von 80° gehalten wurde. Die PTFE-Schläuche wurden gewickelt und in das Wasser eingetaucht.

Eine andere Methode, PTFE-Schlaufen in Metall zu giessen, wird in der Arbeit von *Jianzhong* [2001] erwähnt und wurde von M.Hutterli schon im Feldeinsatz erprobt. Die Vorteile sind

1. kein Wasserbad mehr, somit weniger Probleme mit dem Schutz der Elektronik und zudem positionsunabhängige Montage des Durchlauferhitzers.
2. kleinerer Aufwand um diese Geräte zu bauen und die Möglichkeit von Reparaturen.

Es können mehrere PTFE-Schlaufen in dasselbe Alurohr eingegossen werden. Falls jedoch das System maximal modular sein soll und jeder Kanal einzeln und unabhängig erstellt wird, braucht verschiedene Temperaturregler und eine grössere Menge dieser Zinnlegierung und somit wird diese Lösung teuer. Um diese Wärmetauscher zu bauen braucht es eine Menge von je ca. 200g Zinn-Bismuthlegierung ($T_S = 138^\circ$). Es wird mit dem PTFE-Schlauch (id0.5mm/ad1/16") eine Reaktionschlaufe geknüpft (Längen $\text{HCHO} : 3m$ $\text{NO}_3^- : 1m$ $\text{NH}_4^+ : 1m$) die dann in ein Alurohr (Länge 80mm; Durchmesser 20mm) plaziert wird. Daneben wird auch eine pt100-Temperaturmesssonde in der Röhre plaziert. Die Legierung wurde im Ofen bei einer Temperatur von 140° geschmolzen und kann nun in die Aluröhre gegossen werden. Das Gussmaterial härtet schnell aus und kühlt ab. Die Stabmesssonde gibt die Isttemperatur dem Temperaturregler vor und dieser regelt den Strom der Heizfolie. Es

Artikel	Lieferant	Bestellnummer	Preis (2003)
Zinn-Bismuthlegierung	Johnson Matthey AG <i>www.johnson – matthey.ch</i>	12480 (Sn 42%/Bi 58%)	580sFr/500g
PTFE-Schlauch	Omnilab <i>www.omnilab.ch</i>	4183 (<i>id0.5/ad1/16"</i>)	3sFr/m
pt100-Stabmesssonde	Transmetra-haltec GmbH <i>www.transmetra.ch</i>	WTKA303-30/45/1B	25sFr
Temperaturregler ¹	JUMO <i>www.jumo.de</i>	dTron 16.1 70341417	448.20sFr
Heizfolie 40W	MAPAG Maschinen AG <i>www.mapag.ch</i>	E00600060022A	22.50sFr

ist wichtig dass der Metallkörper gut mit Armaflex wärmeisoliert wird, damit die Regelung möglichst träge arbeiten kann und so die Temperatur konstant bleibt.

4.2 CFA-Datenbank

Nachdem die CFA-Anlage verschwunden war und die meisten ihrer vielen Bestandteile neu bestellt und gefertigt werden mussten, wurde schnell klar, dass eine Auflistung aller Komponenten nötig ist. Nur so kann die Übersicht ob all den Einzelteilen dieser komplexen Anlage erreicht werden. Auch erleichtert eine CFA-Datenbank die Feldvorbereitung, da einfach Listen zum Packen und Bestellen erstellt werden können. Aus diesen Gründen wurde eine CFA-Datenbank auf der Basis von Access 2000 (Microsoft Office) programmiert. Die Anforderungen an die Datenbank waren:

- Erfassung aller Geräte und Einzelteile (inklusive Ersatz- und Bestandteile) der gesamten CFA-Anlage
- CFA-Bestellungen müssen via Datenbank gemacht werden können, speziell auch als Vereinfachung für zukünftige Feldeinsätze
- Möglichkeit zur Erstellung von Packlisten

Damit die Datenbankstruktur etwas ersichtlicher wird und mit der Hoffnung, dass sie auch weiter in die Zukunft genutzt werden wird, soll hier kurz auf den Aufbau eingegangen werden.

Wenn die Datenbank gestartet wird gelangt man direkt zu der Haupteingabe (Abb. 4.1, Formular 1). Hier können die Details zu jedem Artikel eingesehen, auch verändert und neue Artikel hinzugefügt (Abb. 4.1, Knopf "N") werden. Die blauen Felder über der linken Liste dienen dazu, die Artikel zu filtern (z.B. nach einem Lieferanten/Hersteller) um schneller CFA-Teile zu finden oder diese zu sortieren. Das zweitwichtigste Formular ist das für die Bestellung (Formular 2, via Knopf "B"). Im gelben Auswahlfeld sind alle Hersteller aufgeführt denen Artikel zugewiesen sind die in einem Status ungleich "None"(1) sind d.h. dass sie Teil einer Bestellung oder Offerte sind. Dieser Artikelstatus ("None", "nächsteBestellung", "inBestellung", "warteOfferte") wird in der Haupteingabe (Formular 1) verändert.

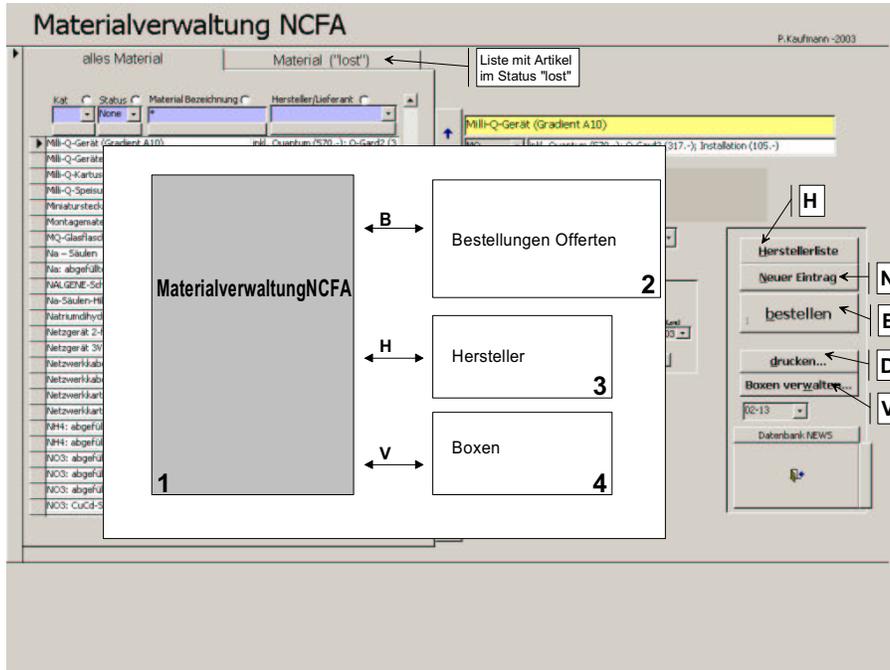


Abbildung 4.1: Skizze der neuen CFA-Datenbank

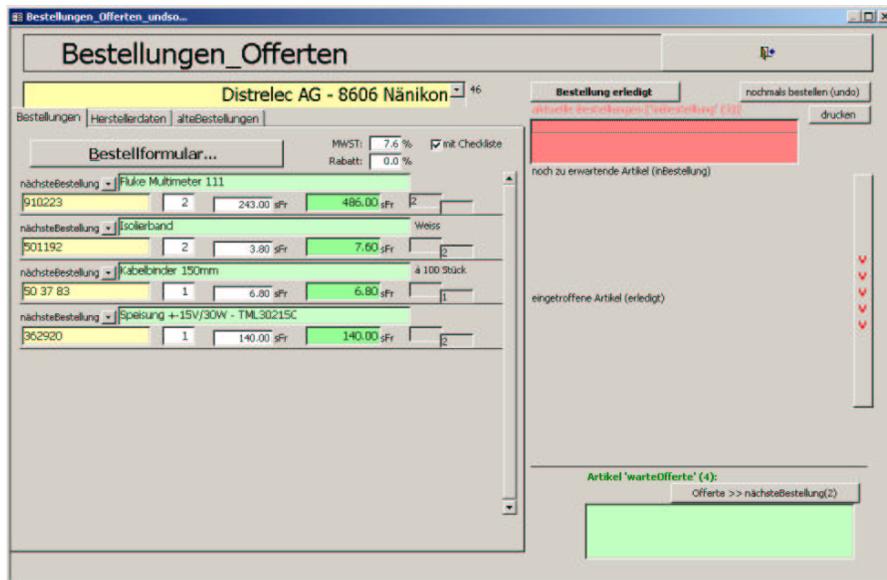


Abbildung 4.2: das Bestellformular (Nr. 2)

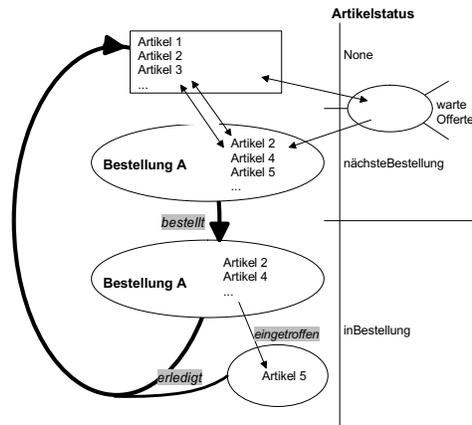


Abbildung 4.3: Schritte einer Bestellung in der CFA-Datenbank

Alle Bestellungen (Status "inBestellung") des gewählten Lieferanten sind in der roten Liste rechts aufgeführt. Nach dem Wählen einer Bestellung in der Liste werden die Details dazu sichtbar. Sobald einzelne Artikel dieser aktiven Bestellung eingetroffen sind können sie mit dem Pfeilknopf als "eingetroffen" markiert werden und werden fortan in der dritten Liste geführt. So hat man immer den Überblick welche Teile einer Bestellung schon eingetroffen sind. Ist all die bestellte Ware eingetroffen, wird die Bestellung mit dem Knopf "Bestellung erledigt" abgeschlossen. Abgeschlossene Bestellungen können im Bestellfenster (Formular 2) im Register "alteBestellungen" oder im Lieferanten/Herstellerfenster (Formular 3; aus dem Hauptfenster via Knopf "H") eingesehen werden. Im Herstellerformular (Formular 3) sind auch die Daten der einzelnen Lieferanten ersichtlich und neue Lieferanten können der Datenbank zuefügt werden.

Ein weiterer Teil dieser CFA-Datenbank umfasst die Verwaltung der CFA-Kisten. Dieser kommt dann zur Anwendung wenn ein Feldeinsatz vorbereitet wird und die Inventur der Kisten erstellt werden muss. Dieses Fenster (Formular 4) wird via Knopf "V" erreicht. Jeder Artikel kann einer Kiste zugeordnet werden. Das Register "Materialliste" zeigt alle CFA-Teile die in die aktuelle Kiste ("UNIBE-"xx) gehören. Alle anderen Artikel sind im Register "Material hinzufügen..." erfasst und irgendein Artikel kann der aktuellen Kiste zugeordnet werden indem man auf den jeweiligen, dem Datensatz/Artikel zugeordneten, Knopf klickt. Im Register "Details" finden sich Angaben zur Kiste selbst, was speziell dann interessiert wenn man die Kistenbeschriftung ausdrucken will. Selbstverständlich lassen sich diese Materiallisten, sortiert nach Kiste, ausdrucken.

4.3 Prototyp des Fluoreszenzdetektors

Es wurde auch ein Prototyp für einen Detektor für die Fluoreszenzmessung geschaffen (Ca^{2+} , HCHO, H_2O_2 , NH_4^+). Dieser wurde von M.Hutterli im Dezember 2003, mit HCHO-Messungen im Firn, am Südpol getestet. Als Lichtquelle wurde auch eine Lichtdiode mit einer Well-

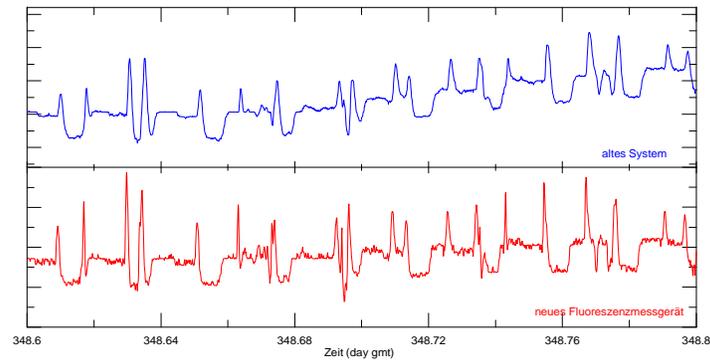


Abbildung 4.4: Erste Messung mit dem neuen Fluoreszenzmessgerätes (10'-Blank, danach 2x je 10'Luftmessung)

lenlänge von 405 nm und die Konstantstromquelle von der Absorptionsmessung verwendet. Erste Messresultate zeigen gute Resultate. Der Konstantstrom zur LED zeigt keinen Drift und gute Stabilität.

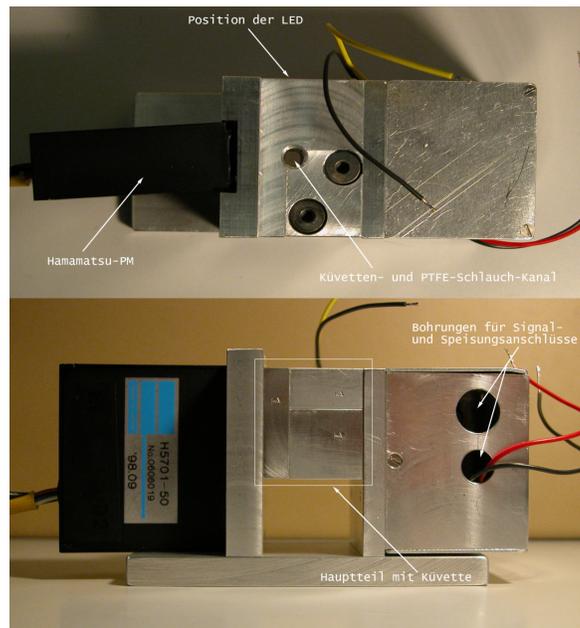


Abbildung 4.5: Das Gehäuse vom Prototyp des Fluoreszenzspektrometers

4.4 Pendenzen

Leider reichte die Zeit dieser Diplomarbeit und der Neubeschaffung von verlorenem CFA-Gut nicht aus, alle Ideen und Änderungen in das neue CFA einfließen zu lassen. Es ist von Priorität, dass Anfangs März 2004 in Bremerhaven der DML-Eiskern mit dem CFA und dem Florenzer FIC gemessen werden kann. Einige noch nicht verwirklichte Ideen seien hier erwähnt:

Erfassungssoftware Die Erfassungssoftware mit Labview wurde von *Sommer* [2000] aufgebaut, immer wieder an die neuen Gegebenheiten und Komponenten des CFA angepasst und letztmals von *Lambert* [2002] auf den aktuellsten Stand der Technik gebracht. Ein Problem blieb bis heute bestehen: die Auswertung und Kalibrierung der Messdaten nimmt fast soviel Zeit in Anspruch wie die Messung selbst. Das hat dazu geführt, dass immer wieder CFA-Messdaten nur noch in Bereichen hochaufgelöst bearbeitet wurden die von unmittelbarem Interesse waren.

Die mühsame Auswertung der Daten könnte vereinfacht und beschleunigt werden, wenn während der Messung mehr Messparameter wie Start/Endpunkt, Zeitdifferenz zwischen Schmelzkopf und Detektor und automatische Erkennung von stabiler Reinwasserlinie und Standard, erfasst werden. Diese Punkte müssten nicht mehr von Hand gesetzt werden und zudem könnte die Software mit diesen zusätzlichen Parametern vorläufige Bag-Mittelwerte ermitteln die sofort nach der Messung bereit stehen würden.

Kühlung Der Fluss der - im Durchlauferhitzer erwärmten - Komponenten muss wieder auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden. Dies wurde bis jetzt mit einem Wasserbad, in dem Reaktionsschlaufen eingetaucht waren, gemacht. Neu könnte dies auch mit in Bi-Sn eingegossener Schlaufen gemacht werden. Der Metallblock könnte von seitlich angebrachten Peltierelementen Temperaturstabilisiert werden. JUMO-Regler dTron 16.1 haben auch die Möglichkeit Peltierelemente zu regeln.

Recycling der Cadmiumspäne Die Reaktionssäulen des NO_3^- -Systems sind mit kupferbeschichtetem Cadmium gefüllt. Das Nitrat (NO_3^-) wird hier zu Nitrit reduziert und dabei wird die Kupferoberfläche oxidiert. Es ist nötig diese Säulen alle zwei bis drei Tage zu ersetzen und die Füllung zu entsorgen. Die Säulen wurden in der Vorbereitung der Messsaison gefüllt. Dabei stellte sich das Problem, dass es sich bei den Cadmiumspänen (30-50mesh) um ein sehr schwierig zu beschaffendes Produkt handelt, das zudem hochgiftig ist und somit schwierig in der Handhabung ist. Es gibt die Möglichkeit die oxidierte Kupferschicht wieder zu reduzieren und damit die Reaktionssäulen wieder zu regenerieren. Zwei Ansatzpunkte sollten weiter verfolgt werden: Spülung der Säulen mit CO_2 womit das Kupfer reduzieren könnte [pers. Mitteilung von R.Althaus] oder Entfernung des Kupfers mit erhitztem H_2SO_4 und danach eine Neubeschichtung der Späne [pers. Mitteilung von R.Fischer].

Systemplatten Im CFA-System laufen die wichtigen Reaktionen und Mischungen von Reagenz und Probe zwischen der Pumpe und den Detektoren ab. Dieser Teil der Anlage wird (abgesehen von den Reaktionssäulen im Na^+ - und NO_3^- -Kanal) kaum je verändert oder ersetzt. Es ist schwierig in dieser Ansammlung von PTFE-Schläuchen, Reaktionsschlaufen und Verzweigungen die Übersicht zu behalten. Diese könnte erreicht werden indem jeder Kanal

einzelnen auf eine schwarz-eloxierte (bessere Kontrast der Flüssigkeit und somit Sichtbarkeit von Luftblasen) Aluminiumplatte zu fixieren. Diese Platten könnten platzsparend geschichtet oder gestellt werden, so hat man schnellen Zugriff auf die einzelnen Kanäle.

Glasdebubblers Das Wasser vom CFA-Eis wird in das geheizte Labor mit der Analyseapparatur geleitet. Es werden noch zahlreiche Luftblasen mitgeführt, die die Messung empfindlich stören würden. Sie bleiben in den Küvetten hängen oder erniedrigen die Wirksamkeit der Reaktionssäulen im Na^+ - und NO_3^- -System markant. Aus diesem Zweck wird das Wasser vor seiner Aufteilung in die neun CFA-Stränge entlüftet mit einem sogenannten "Debubblers". Bisher war er mit Plastikpipette und Schlauch selbst gebaut. Dieses Bauteil könnte aus Glas gebaut werden. Das hat den Vorteil, dass sich der Zusammenbau vereinfacht (kein verrutschen der PTFE-Schläuche), zudem ergibt sich die Möglichkeit die entgasten Bestandteile des Wasser zu untersuchen und das CFA-System auch noch hier von der Umgebungsluft abzuschirmen.

Anhang

Anhang A

Anhang

A.1 Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
ad	Aussendurchmesser
AWI	Deutsches Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung
C	Capacity (Kondensator)
Ca ²⁺	Kalziumionen
CFA	Continuous Flow Analysis (Kontinuierliche Flussanalyse)
CPG	controlled pore glass
DAQ-Pad	Datenaquisitionsgerät von National Instruments
DEP	Di-Electric-Profiling
DML	Dronning Maud Land (Antar. Station vom AWI)
Dome C - DC	Concordia Station - Antarktis (75° 06'S; 123° 21'E)
ECM	Electrical Conductivity Measurement
EDC1	Zeit- zu Tiefenskala auf Dome C von J.Schwander
EPICA	European Project for Icecoring in Antarctica
FIA	Flow Injection Analysis ("Vorgänger" vom CFA)
FIC	fast ion-chromatographic analysis (semi-continuous)
Grd	"Ground"; die elektrische Erdung
H ₂ O ₂	Wasserstoffperoxid
HCHO	Formaldehyd
id	Innendurchmesser
IMER	immobilized enzyme reactor (im Na ⁺ -System)
KUP	Abteilung für Klima- und Umweltphysik (www.climate.unibe.ch)
ky BP	kilo-years: 1000 Jahre BP: B efore P resent (0BP = 1.1.1950)
λ	Äquivalenzleitfähigkeit (μEq/kg oder μEq/l)
LED	light emitting diode (Lumineszenzdiode)
LGGE3	Zeit- zu Tiefenskala auf Dome C von F.Parrenin
LGM	last glacial maximum
Na ⁺	Natriumionen
NH ₄ ⁺	Ammoniumionen
NO ₃	Nitrationen
OP(-Amp)	Operationsverstärker

PM	Photomultiplier (Photonenvervielfacher)
POM	Polyacetale: ein Thermoplast
ppbv	Volumenanteil pro Milliarde (10^{-9})
ppbw	Gewichtsanteil pro Milliarde (10^{-9})
pt100	Temperaturfühler (Platin, 100Ω)
PTFE	Teflon
R	Resistor (elektrischer Widerstand)
Reaktionsschleufe	gewickelter und verknüpfter PTFE-Schlauch
UNIBE	Universität Bern (www.unibe.ch)
UV	Ultraviolett (Lichtwellenlängen im Bereich von $200 - 400nm$)

Tabelle A.1: Abkürzungen

A.2 Datenblätter und Pinbelegungen

A.2.1 Hamamatsu PM H5701-50

Dieser PM hat eine Signalaufösung bis $20kHz$ und dabei kein integrierter Tiefpassfilter, wie dies noch bei den älteren Seefelder-PM's (Floureszenzmessung) der Fall gewesen ist. So spricht der PM auch fein auf Störungen an und das Signal sollte Tiefpass-gefiltert. Das bedeutet dann, dass nur Veränderungen im Signal sichtbar werden die relativ langsam ($>$ hundertstel Sekunde) ablaufen und sehr kurzzeitige Schwankungen und Rauschen gefiltert werden. Dies kann erreicht werden indem man mit einer Abtastrate von beispielsweise 1000 die Signalspannung vom PM in die DAQ-Pads¹ einliest und diese 1000 Werte auf einen Wert pro Sekunde mittelt. Es gibt auch die Möglichkeit im Messprogramm (basierend auf LabView 6.1, Stand Sommer 2003) verschiedenste Software-Filterelemente einzufügen. Bei der Messung mit diesem PM

Anschluss	Farbe (Draht)
V_+ -Eingang (15V)	rot
V_- -Eingang ($-15V$)	grün
<i>GND</i> Erdung (0V)	schwarz
<i>HV - Control</i> Referenzspannung (0 – 1.23V)	weiss
V_{Ref} Referenzausgang (unbelegt)	blau

Tabelle A.2: Belegung vom Anschluss des Hamamatsu Photomultiplier H5701-50.

muss beachtet werden, dass die Abschirmung ziemlich schwach ist was zu Störungen des Signals führen kann (so geschehen in den Dome C -Saisons 2001/02 und 2002/03). Abhilfe bringt die magnetische Abschirmung des PM's mit μ -Folie.

A.2.2 JUMO Temperaturregler

Verschiedene Bestandteile müssen je auf eine bestimmte Temperatur geregelt werden: der Schmelzkopf, die Durchlauferhitzer und die Regelung des Peltierelementes der Leitfähigkeitszelle. Die Temperaturregler beim "alten CFA" waren eine Eigenentwicklung von Hanspeter

¹vergleiche die DAQ-Pad Daten auf Seite 58

Spektrum	185 bis 900nm
Strom/Spannungswandlung Faktor	1V/ μ A (1M Ω)
Empfindlichkeit (Lichtquelle T=2856K)	1300 V/ μ lm
Relative Empfindlichkeit (einstellbar)	1:10 ³
Offsetspannung	-3mV
Speisung	\pm 11.5 bis \pm 15.5V max.
Photonenfenster	2.0 x 13.0mm

Tabelle A.3: die wichtigsten Daten des Hamamatsu Photomultiplier H5701-50.

genaue Typenbezeichnung	dTron 16.1/50-001-000-001-23/061
Betriebsspannung	110...240V DC
Eingang1	pt100 3-Leiter; Regelbereich: -200... + 850°
Eingang2	nicht belegt
Ausgänge	Relais (1&2) 0 – 20mA (3) 0/5V (4&5)
Montagemasse	45 x 45 mm ² -Fenster nötig; Tiefe mind. 100mm

Tabelle A.4: Kenngrößen des Temperaturregler JUMO dTron 16.1

Moret. Sie wurden im neuen CFA durch Regler von der Firma JUMO vom Typ dTron 16.1 (Bestellnr. 70341417) ersetzt.

Als Temperaturfühler wird normalerweise ein pt100-Widerstand, und zwar zwischen Pin 113 und 111 (zusammen geschlossen mit 112; "Brücke" 111-112), angeschlossen. Der JUMO erkennt, falls der Temperaturfühler funktionsunfähig ist und somit ist die Gefahr klein dass der Durchlauferhitzer oder der Schmelzkopf überhitzen. Die obere, rote Anzeige (1) gibt den Istwert vom pt100-Temperaturfühler wieder und der untere, grüne Wert zeigt die Sollvorgabe (2). Die blinkenden Buchstaben K1...3 (3) zeigen an ob gerade das Ausgangsrelais angezogen ist und meistens damit, ob geheizt wird.

Die Bedienung ist übersichtlich und lässt sich mit wenigen Tasten erledigen. Die Solltemperatur lässt sich einfach mit den Tasten (6) und (7) verändern und anpassen. Die Software dieses Reglers ist in drei Konfigurationsebenen geordnet. Sollten Änderungen an den Einstellungen von Interesse sein (verändern der Regelparameter, mehr Nachkommastellen, anderer Temperaturfühler, etc.) dann sei hier auf die gute Bedienungsanleitung verwiesen.

Die **Selbstoptimierung** des JUMO-Reglers ermittelt selbstständig die Parameter für ei-



Abbildung A.1: Frontansicht des JUMO-Reglers dTron 16.1

ne PID-Regelung (falls $dt \neq 0$) und passt so die Regeleigenschaften optimal auf die Last an. Die Selbstoptimierung wird gestartet nachdem man 2s-lang die Exittaste (4) gedrückt hat und "tune" beginnt zu blinken. Mit "Exit" kann man die Optimierung jederzeit abbrechen. Wenn "tune" aufgehört hat zu blinken, ist die Einstellung beendet und die Werte müssen mit drücken der Exittaste bestätigt werden.

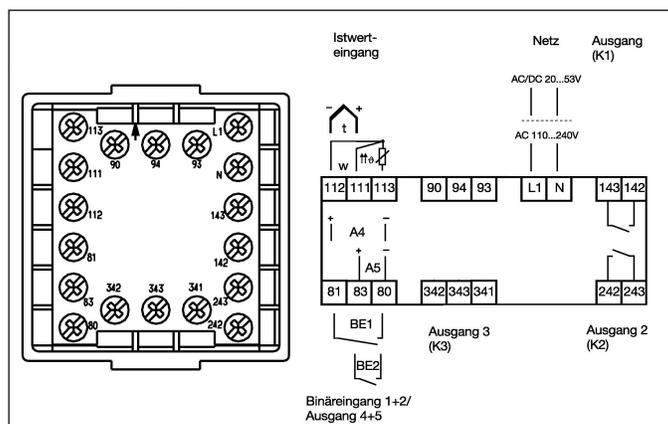


Abbildung A.2: Anschlüsse an den JUMO-Regler dTron 16.1

A.2.3 Signalverdrahtung mit LEMO-Stecker

Die Verdrahtung der Detektoren geschieht, wie schon erwähnt, mit abgeschirmten und kurzen Kabel, damit Störungen wenig Einfluss auf das Signal haben können. Um dieses Ziel der Abschirmung zu erreichen, müssen auch die Speisungsleitungen zu der Signalelektronik und der Stromquelle abgeschirmt sein. Die Stecker zu diesen Verbindungen sind von der Firma LEMO (www.lemo.com).

Signal	0S-Serie 302
	Pin 1: Signal (gelb)
	Pin 2: Erdung (schwarz)
Speisung $\pm 15V$	1S-Serie 304
	Pin 1: +15V (rot)
	Pin 2: 0V, Erdung (schwarz)
	Pin 3: -15V (blau)
	Pin 4: 0V, Erdung (schwarz)

Tabelle A.5: Verdrahtung der LEMO-Stecker

Nur die innen gelegenen Adern des Kabels tragen die Speisung oder das Signal. Die Mantelung ist **nicht** auf die Erdung gelegt um zu vermeiden, dass das Aluminiumgehäuse des Detektors als Antenne wirkt und Störungen an die Verstärkerschaltung weitergibt. Falls die Detektoren in einem Labor in Betrieb genommen wird, das über separate Schutz Erde bei den (Dreipol)Netzanschlüssen verfügt, kann das Gehäuse an diese angeschlossen werden um die Abschirmung zu verbessern und statische Aufladungen zu vermeiden.

A.2.4 National Instruments DAQ-Geräte

ACH8	34	68	ACH0
ACH1	33	67	AIGND
AIGND	32	66	ACH9
ACH10	31	65	ACH2
ACH3	30	64	AIGND
AIGND	29	63	ACH11
ACH4	28	62	AISENSE
AIGND	27	61	ACH12
ACH13	26	60	ACH5
ACH6	25	59	AIGND
AIGND	24	58	ACH14
ACH15	23	57	ACH7
DAC0OUT ¹	22	56	AIGND
DACTOUT ¹	21	55	AOGND ¹
EXTREF ¹	20	54	AOGND ¹
DIO4	19	53	DGND
DGND	18	52	DIO0
DIO1	17	51	DIO5
DIO6	16	50	DGND
DGND	15	49	DIO2
+5V	14	48	DIO7
DGND	13	47	DIO3
DGND	12	46	SCANCLK
PF10/TRIG1	11	45	EXTSTROBE*
PF11/TRIG2	10	44	DGND
DGND	9	43	PF12/CONVERT*
+5V	8	42	PF13/GPCTR1_SOURCE
DGND	7	41	PF14/GPCTR1_GATE
PF15/UPDATE*	6	40	GPCTR1_OUT
PF16/WFTRIG	5	39	DGND
DGND	4	38	PF17/STARTSCAN
PF18/GPCTR0_GATE	3	37	PF18/GPCTR0_SOURCE
GPCTR0_OUT	2	36	DGND
FREQ_OUT	1	35	DGND

Abbildung A.3: Pinbelegung des DAQ-Pads 6020E (68Pin)

Gehäuse zusätzlich gegen die Elektrischen- und Magnetischen Störungen abgeschirmt worden war. Zur Einbindung der neuen DAQ-Pads 6020E und 6508 in die Erfassungssoftware gibts weitere Informationen in der Diplomarbeit von *Fabrice Lambert* [2002].

A.2.5 Spannungsstabilisierung OP-Speisung

Wie schon erwähnt, gibt es eine einfache Möglichkeit die Speisespannung von der Verstärkerschaltung der Photodiode zu stabilisieren. In den meisten Anwendungen des CFA sollte dies nicht nötig sein.

Die zusätzliche Spannungsstabilisierung wird in Serie in die $\pm 15V$ -Zuleitung geschaltet. Die Schaltung besteht aus den Spannungsregler LM7812 (+12V) und LM7912 (-12V) von *Microelectronics ST*². Diese Bauteile lassen Eingangsschwankungen mit $75\mu V/V_0$ passieren. Die Beschaltung ist einfach und im folgenden Schema dargestellt. Es werden neben den Halbleiterbauelementen noch je zwei Tantalkondensatoren verwendet.

Das DAQ-Pad von National Instruments (www.ni.com) besitzt 16 Analogeingänge die in Art der Erdung, Messbereich und Skalierung, frei definierbar sind. Die Einstellungen können in der Treibersoftware dem *Measurement & Automation Explorer* verändert werden. Den Analogkanälen werden sogenannte "virtuelle Kanäle" zugeordnet welche in einer Erfassungssoftware (z.B. LabView) eingebaut werden.

Die Signale von den Detektoren werden in den analogen DAQ-Pads in ein Digitales Signal gewandelt (12-Bit A/D-Wandler mit einer maximalen Abtastrate von 100kS/s). Somit hängt die Signalaufösung eines Analogkanales vom Messbereich ab und kann einfach berechnet werden: $v = V/2^{12}$ (v:Auflösung-V:Spannungsbereich des Signals).

In der Feldsaison 2002/03 auf Dome C gab es Probleme mit ungenügender Abschirmung dieser Geräte. Unregelmässige Signalverschiebungen während der Messung fanden ihr Ende als die

²Bestellnummern bei www.distrelec.ch, LM7812CV - 647076 ; LM7912CV - 640846

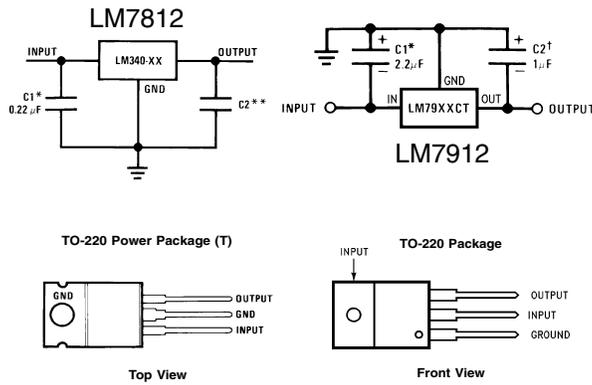
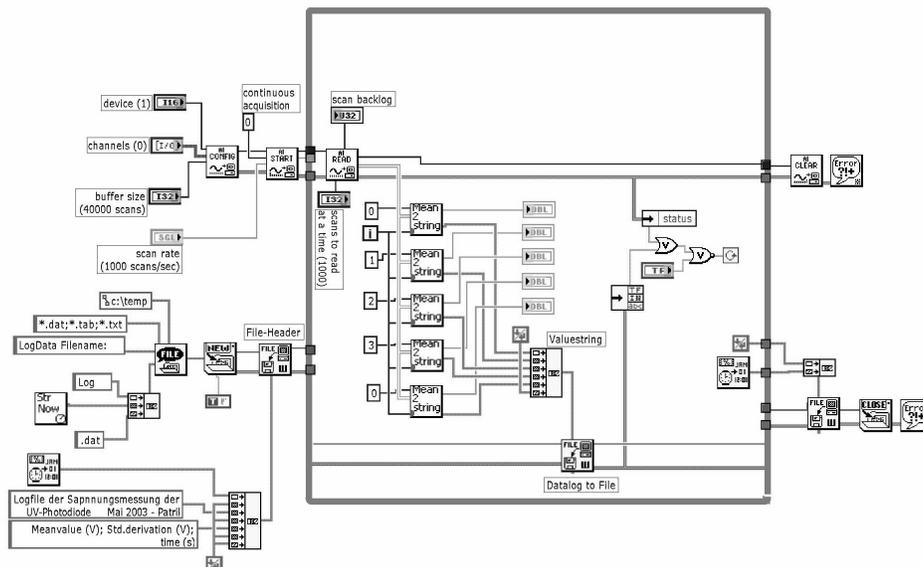


Abbildung A.4: Bauelemente zur Spannungsstabilisierung und deren Beschaltung

A.2.6 Labview-Messprogramm

Um die Charakteristik der Detektorelektronik kennen zu lernen, war es nötig immer wieder langdauernde (bis zu mehreren Tagen) Messungen zu machen und diese Daten aufzuzeichnen. Dazu wurde ein Log-Programm auf der Basis von LabView 6.1 (von *National Instruments*) erstellt. Auf der linken Seite des Schemas sind die Felder positioniert die die Messparameter (Scanrate, Buffersize,...) definieren. Der mittlere Teil im grauen Kasten repräsentiert die Messschleife die einen gemittelten Messwert pro Sekunde generiert und diesen in ein Datenfile schreibt (rechte Seite).



A.2.7 Spektrometerelektronik - Datenblätter

GaP – UV-Photodiodes (190 - 570 nm)

EPD-440-0

Schottky barrier type

Description

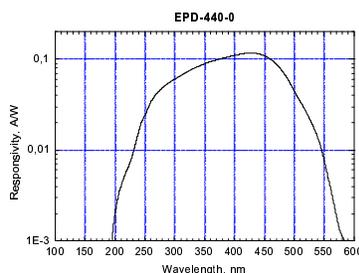
Wide bandwidth and high spectral sensitivity in the UV and visible range (190 nm - 570 nm), low cost chip based on GaP, large active areas are possible

Applications

Medical engineering (dermatology), output check of UV - lamps and gas burner flame, measurement and control of ecological parameters, radiation control for a solarium, UV water purification facilities

Features

Mounted in hermetically sealed TO-packages with UV glass window, different active areas are available



Parameter	Units	Symbol	EPD-440-	EPD-440-	EPD-440-	EPD-440-
			0/0.9	0/1.4	0/2.5	0/3.6
Chip sizes	mm		0.9 x 0.9	1.4 x 1.4	2.5 x 2.5	3.6 x 3.6
Active area	mm ²	A	0.7	1.2	4.8	10.9
Max. dark current at $V_R = 0.01V$ $V_R = 1V$	pA	I_D	1 10	2 20	4 40	8 80
Package			TO-46	TO-46	TO-39	TO-39
Spectral range at 0,01 maximum	nm	$\lambda_{min}-\lambda_{max}$	190 – 570 (with UV-glass)			
Spectral bandwidth at 50%	nm	$\Delta\lambda_{0,5}$	180			
Peak sensitivity wavelength	nm	λ_p	440			
Typical responsivity at λ_p	A/W	S_0	0.12			
Temperature coefficient of I_D	times/K	TCI_D	1.07			
Typical rise and fall time at $V_R = -5V$ and 50 Ω load	ns	t_r t_f	0.7 13	0.8 30	1 140	1 140
Maximal reverse voltage at $I_R = 100 \mu A$	V	V_R	10			
Operating temperature range	°C	T_{amb}	-40 to +125			
Storage temperature range	°C	T_{stg}	-40 to +125			

rev.06/01

ROITHNER LASERTECHNIK-1040 Vienna, Austria, Schönbrunner Straße 7, Tel.: +43 1 586 52 43, office@roithner-laser.com

Abbildung A.5: Datenblatt von der Photodiode



ETG-5UV405-30

DESCRIPTION

SOURCE MATERIAL-----InGaN
 EMITTING COLOR-----Blue UV
 LENS TYPE-----WATER CLEAR

ABSOLUTE MAXIMUM RATING (Ta=25°C)

PULSE CURRENT-----100Ma
 AVERAGE FORWARD CURRENT-----30Ma
 DERATING FACTOR-----40mA/°C
 REVERSE VOLTAGE-----4.0V
 OPERATING TEMPERATURE-----25°C TO +85°C
 STORAGE TEMPERATURE-----25°C TO +100°
 LEAD SOLDERING TEMPERATURE-----260°C FOR 5 SEC.

ELECTRICAL/OPTICAL CHARACTERISTICS (Ta=25°)

PARAMETER	CONDITION	SYMBOL	MIN	TYP	MAX	UNIT
PEAK WAVELENGTH	If=20mA	λ_D	400	405	410	nm
FORWARD VOLTAGE	If=20mA	VF	3.6	3.8	4.0	V
REVERSE CURRENT	VR=5V	Ir			10	μ A
LUMINOUS INTENSITY	If=20mA	Iv	300	500	700	mcd
VIEWING ANGLE	If=20mA	2 $\theta_{1/2}$		30		deg

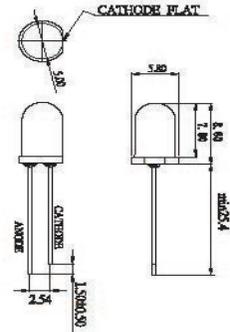
CAUTION: EMITS ULTRAVIOLET RADIATION!!

- This device radiates intense ultraviolet (UV) light when operated.
- Exposure to UV radiation can be harmful to your health. Protect your eyes and skin during operation.
- Do not look directly at the device during operation. Exposure to UV light, even for a brief period, can damage your eyes.
- Do not operate the device unless you have had proper safety training and take appropriate precautions.
- Do not permit children or untrained personnel to operate the device.

PRECAUTIONS:

These products are sensitive to static electricity; high standard of care must be fully taken when handling them. Particularly if an over-voltage that exceeds the Absolute maximum Rating of these products were applied, the overflow energy will cause damage to and possible result in destruction of these products. Buyer shall take absolute secure countermeasures against static electricity and surge when handling these products.

Package Dimensions



Beam Pattern

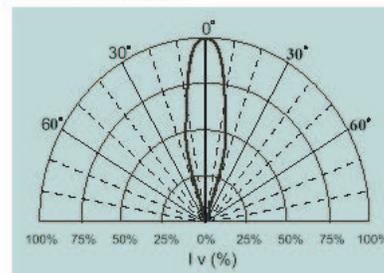
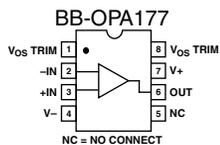


Abbildung A.6: Datenblatt von der 405nm-LED (aber "canned"-Version d.h. mit TO18-Gehäuse)


ELECTRICAL CHARACTERISTICS (@ $V_S = 15\text{ V}$, $T_A = 25\text{ C}$, unless otherwise noted.)

OP177

Parameter	Symbol	Conditions	OP177F			OP177G			Unit
			Min	Typ	Max	Min	Typ	Max	
INPUT OFFSET VOLTAGE	V_{OS}		10	25		20	60		V
LONG-TERM INPUT OFFSET Voltage Stability	V_{OS}/Time		0.3			0.4			V/Mo
INPUT OFFSET ¹ CURRENT	I_{OS}		0.3	1.5		0.3	2.8		nA
INPUT BIAS CURRENT	I_B		-0.2	1.2	2	-0.2	1.2	2.8	nA
INPUT NOISE VOLTAGE	e_n	$f_o = 1\text{ Hz to }100\text{ Hz}^2$	118	150		118	150		nV rms
INPUT NOISE CURRENT	i_n	$f_o = 1\text{ Hz to }100\text{ Hz}^2$	3	8		3	8		pA ms r
INPUT RESISTANCE Differential-Mode ³	R_{IN}		26	45		18.5	45		M
INPUT RESISTANCE COMMON-MODE	R_{INCM}		200			200			G
INPUT VOLTAGE RANGE ⁴	IVR		13	14		13	14		V
COMMON-MODE REJECTION RATIO	CMRR	$V_{CM} = 13\text{ V}$	130	140		115	140		dB
POWER SUPPLY REJECTION RATIO	PSRR	$V_S = 3\text{ V to }18\text{ V}$	115	125		110	120		dB
LARGE SIGNAL VOLTAGE GAIN	A_{VO}	$R_L = 2\text{ k}$, $V_O = 610\text{ V}^5$	5000	12000		2000	6000		V/mV
OUTPUT VOLTAGE SWING	V_O	$R_L = 10\text{ k}$ $R_L = 2\text{ k}$ $R_L = 1\text{ k}$	13.5 12.5 12.0	14.0 13.0 12.5		13.5 12.5 12.0	14.0 13.0 12.5		V V V
SLEW RATE ²	SR	$R_L = 2\text{ k}$	0.1	0.3		0.1	0.3		V/ s
CLOSED-LOOP BANDWIDTH ²	BW	$A_{VCL} = 1$	0.4	0.6		0.4	0.6		MHz
OPEN-LOOP OUTPUT RESISTANCE	R_O		60			60			

Abbildung A.7: Datenblatt vom BB-OPA177 (Ausschnitt)

APPLICATIONS INFORMATION

Figure 1 shows the basic connections required for 0 to 10V input and 4 to 20mA output. Other input voltage and output current ranges require changes in connections of pins 3, 4, 5, 9 and 10 as shown in the table of Figure 1.

The complete transfer function of the XTR110 is:

$$I_O = \frac{10 \left[\frac{(V_{REF IN})}{16} + \frac{(V_{IN1})}{4} + \frac{(V_{IN2})}{2} \right]}{R_{SPAN}} \quad (1)$$

R_{SPAN} is the internal 50Ω resistor, R_9 , when connected as shown in Figure 1. An external R_{SPAN} can be connected for different output current ranges as described later.

EXTERNAL TRANSISTOR

An external pass transistor, Q_{EXT} , is required as shown in Figure 1. This transistor conducts the output signal current. A P-channel MOSFET transistor is recommended. It must have a voltage rating equal or greater than the maximum power supply voltage. Various recommended types are shown in Table I.

MANUFACTURER	PART NO.	BV _{DSS} ⁽¹⁾	BV _{GS} ⁽¹⁾	PACKAGE
Ferranti	ZVP1304A	40V	20V	TO-92
	ZVP1304B	40V	20V	TO-39
	ZVP1306A	60V	20V	TO-92
	ZVP1306B	60V	20V	TO-39
International Rectifier	IRF9513	60V	20V	TO-220
Motorola	MTP8P08	80V	20V	TO-220
RCA	RFL1P08	80V	20V	TO-39
	RFT2P08	80V	20V	TO-220
Siliconix (preferred)	VP0300B	30V	40V	TO-39
	VP0300L	30V	40V	TO-92
	VP0300M	30V	40V	TO-237
	VP0808B	80V	40V	TO-39
	VP0808L	80V	40V	TO-92
	VP0808M	80V	40V	TO-237
Supertex	VP1304N2	40V	20V	TO-220
	VP1304N3	40V	20V	TO-92
	VP1306N2	60V	20V	TO-220
	VP1306N3	60V	20V	TO-92

NOTE: (1) BV_{DSS} = Drain-source breakdown voltage. BV_{GS} = Gate-source breakdown voltage.

TABLE I. Available P-Channel MOSFETs.

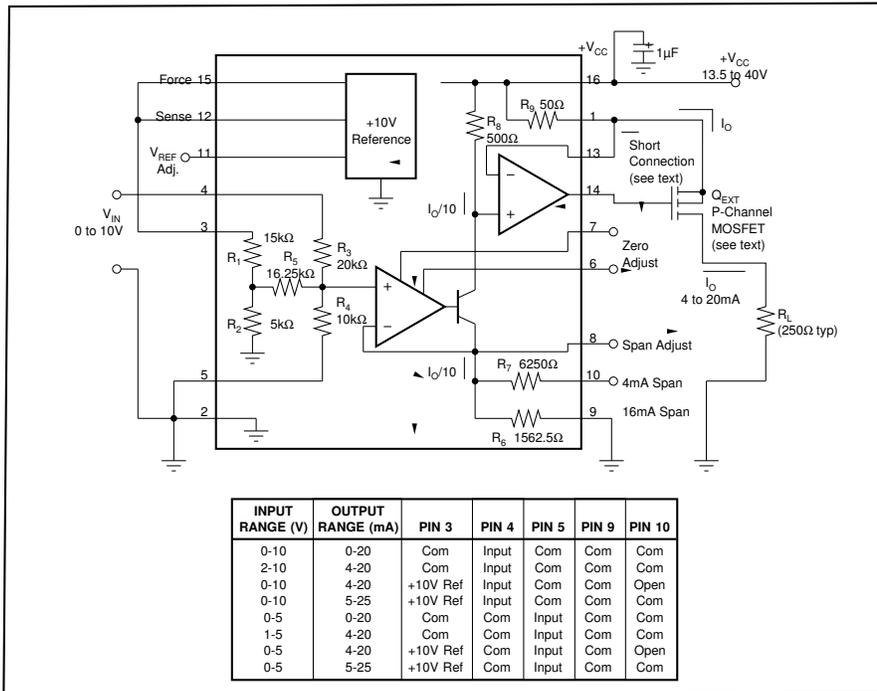
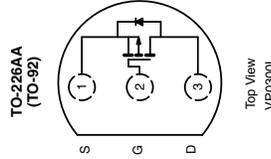


FIGURE 1. Basic Circuit Connection.

VP0300L/LS, VQ2001J/P
Vishay Siliconix



Parameter	Symbol	VP0300L	VP0300LS	VQ2001J/P		Unit
				Single	Total Quad	
Drain-Source Voltage	V_{DS}	-30	-30	-30	-30	V
Gate-Source Voltage	V_{GS}	20	20	20	20	V
Continuous Drain Current ($T_J = 150\text{ C}$)	$T_A = 25\text{ C}$	-0.32	-0.5	-0.6	-0.6	A
	$T_A = 100\text{ C}$	-0.2	-0.32	-0.37	-0.37	
Pulsed Drain Current ^a	I_{DM}	-2.4	-3	-2	-2	A
Power Dissipation	$T_A = 25\text{ C}$	0.8	0.9	1.3	2	W
	$T_A = 100\text{ C}$	0.32	0.4	0.52	0.8	
Thermal Resistance, Junction-to-Ambient	R_{thJA}	156	139	96	62.5	C/W
Operating Junction and Storage Temperature Range	T_J, T_{stg}	-55 to 150				C

Parameter	Symbol	Test Conditions	Typ ^a	Limits				Unit
				VP0300L/LS		VQ2001J/P		
				Min	Max	Min	Max	
Static								
Drain-Source Breakdown Voltage	$V_{(BR)DSS}$	$V_{GS} = 0\text{ V}, I_D = -10\text{ A}$	-55	-30		-30		V
Gate-Threshold Voltage	$V_{GS(th)}$	$V_{DS} = V_{GS}, I_D = -1\text{ mA}$	-3.1	-2	-4.5	-2	-4.5	V
Gate-Body Leakage	I_{GSS}	$V_{DS} = 0\text{ V}, V_{GS} = 16\text{ V}$					100	nA
		$T_J = 125\text{ C}$					500	
Zero Gate Voltage Drain Current	I_{DSS}	$V_{DS} = 0\text{ V}, V_{GS} = 20\text{ V}$			100			A
		$V_{DS} = -24\text{ V}, V_{GS} = 0\text{ V}$			-10			
On-State Drain Current ^b	$I_{D(on)}$	$V_{DS} = -10\text{ V}, V_{GS} = -12\text{ V}$	-2.8	-1.5		-1.5		A
		$V_{GS} = -12\text{ V}, I_D = -1\text{ A}$	1.5		2.5		2	
Drain-Source On-Resistance ^b	$r_{DS(on)}$	$T_J = 125\text{ C}$	2.6		3.6		3.6	
Forward Transconductance ^b	g_{fs}	$V_{DS} = -10\text{ V}, I_D = -0.5\text{ A}$	370	200		200		mS
Common Source Output Conductance ^b	g_{os}	$V_{DS} = -7.5\text{ V}, I_D = -0.05\text{ A}$	0.25					
Dynamic								
Input Capacitance	C_{iss}	$V_{DS} = -15\text{ V}, V_{GS} = 0\text{ V}$ $f = 1\text{ MHz}$	60		150		150	pF
Output Capacitance	C_{oss}		40		100		100	
Reverse Transfer Capacitance	C_{rss}		10		60		60	
Switching^c								
Turn-On Time	t_{ON}	$V_{DD} = -25\text{ V}, R_L = 23\text{ }\Omega$ $I_D = -1\text{ A}, V_{GEN} = -10\text{ V}$ $R_G = 25\text{ }\Omega$	19		30			ns
Turn-Off Time	t_{OFF}		17		30			
Turn-On Time	t_{ON}	$V_{DD} = -15\text{ V}, R_L = 23\text{ }\Omega$ $I_D = -0.6\text{ A}, V_{GEN} = -10\text{ V}$ $R_G = 25\text{ }\Omega$	19				30	
Turn-Off Time	t_{OFF}		16				30	

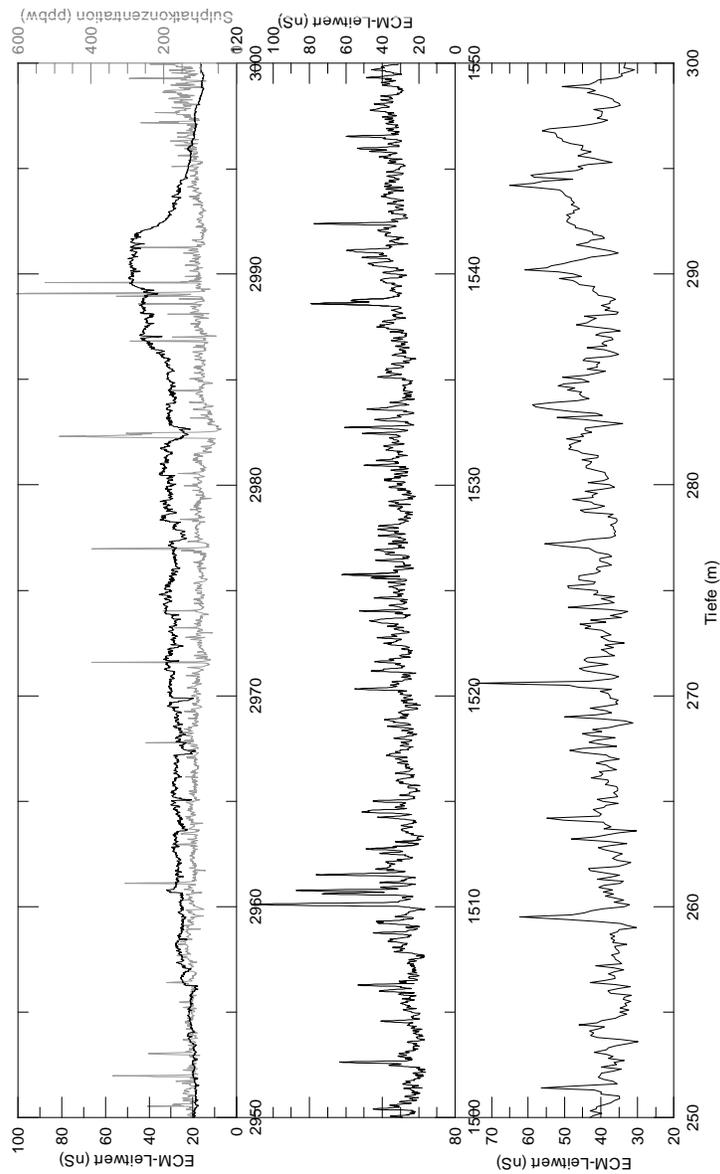
Notes
a. For DESIGN AID ONLY, not subject to production testing.
b. Pulse test: PW 300 s duty cycle 2%.
c. Switching time is essentially independent of operating temperature.

VPEA03

Abbildung A.9: Datenblatt vom Mos-FET; Stromsteuerung (Ausschnitt)

A.3 zusätzliche Graphen zur Datenanalyse

Dieser Graph zeigt das ECM-Signal (nS) in drei verschiedenen Tiefenabschnitten. Es ist gut sichtbar, dass es im untersten Abschnitt kaum mehr nennenswerte Auschläge gibt.



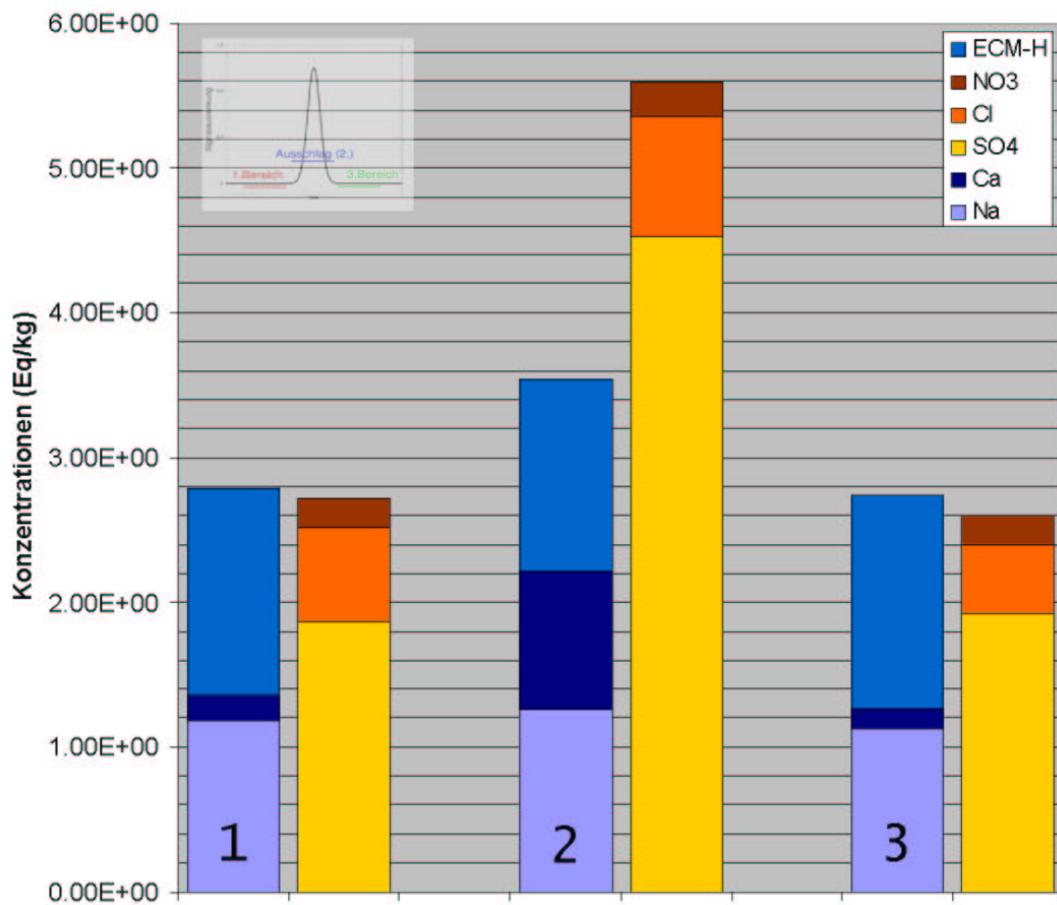


Abbildung A.10: Ausschlag in einer Tiefe von 2977.0m

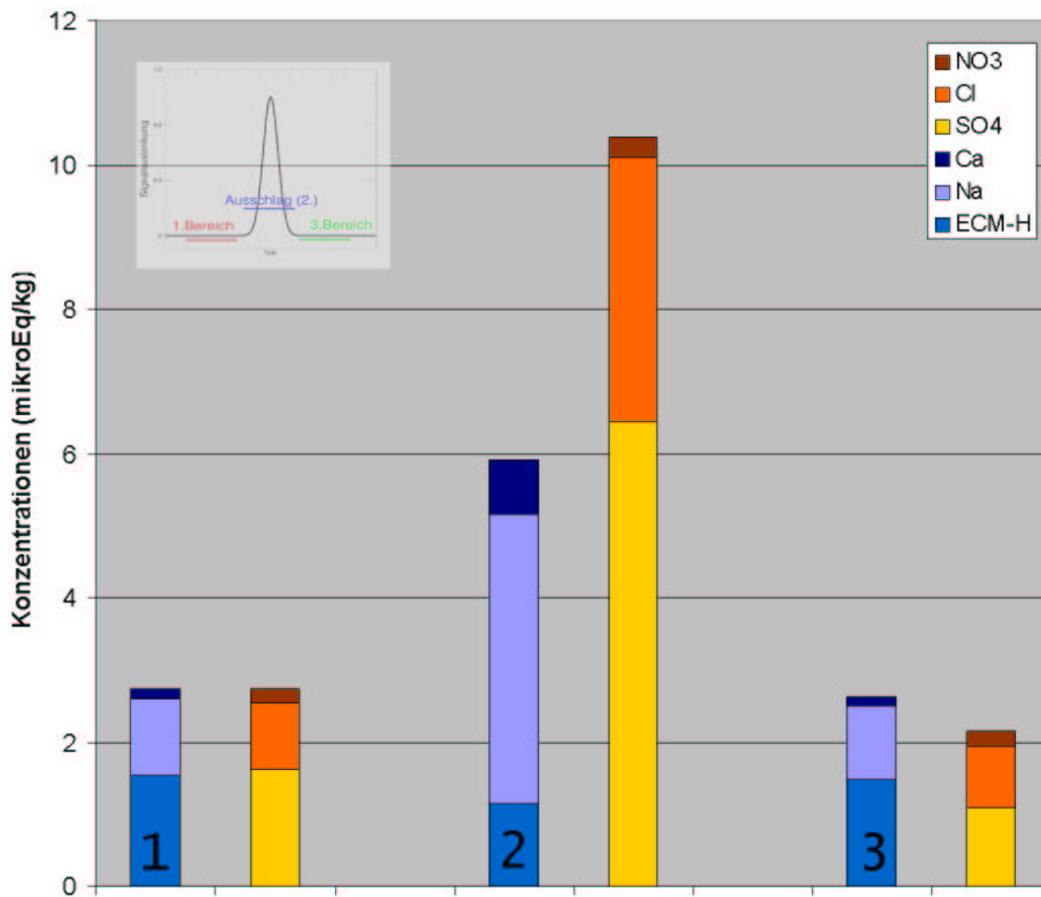


Abbildung A.11: Ausschlag in einer Tiefe von 2982.3m

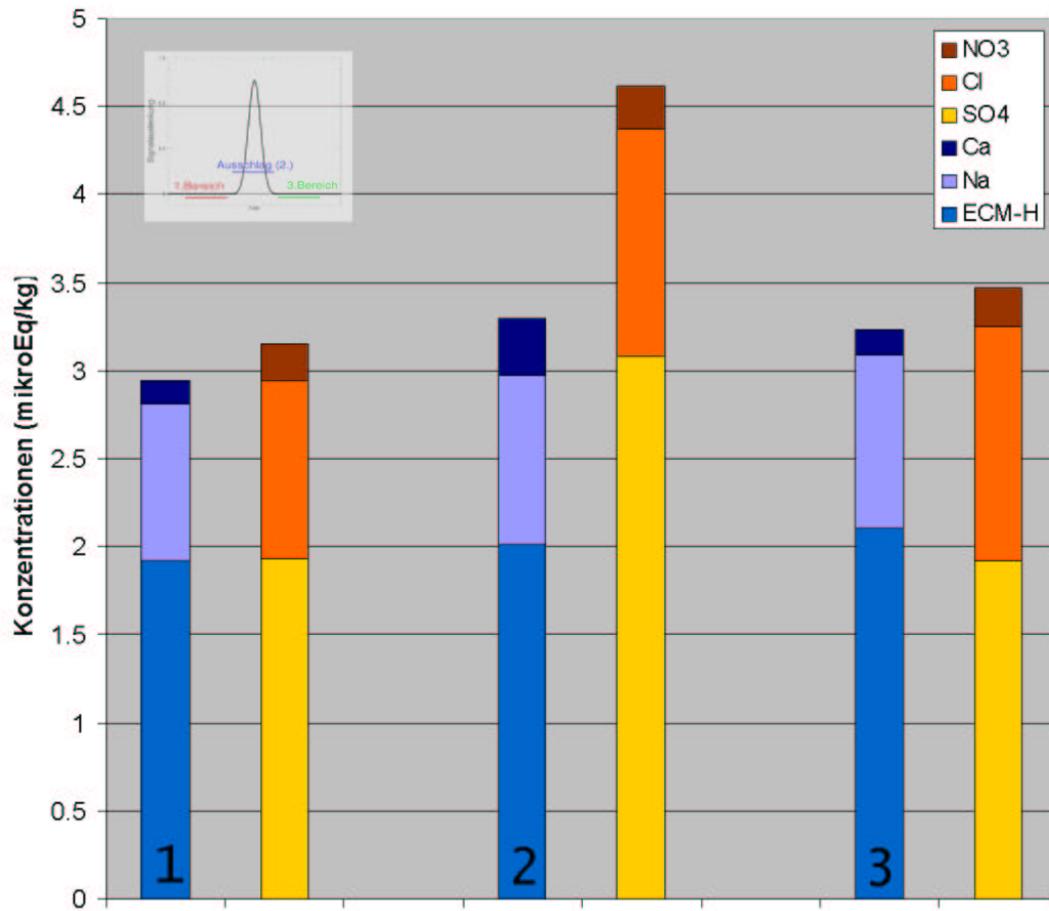


Abbildung A.12: Ausschlag in einer Tiefe von 2986.7m

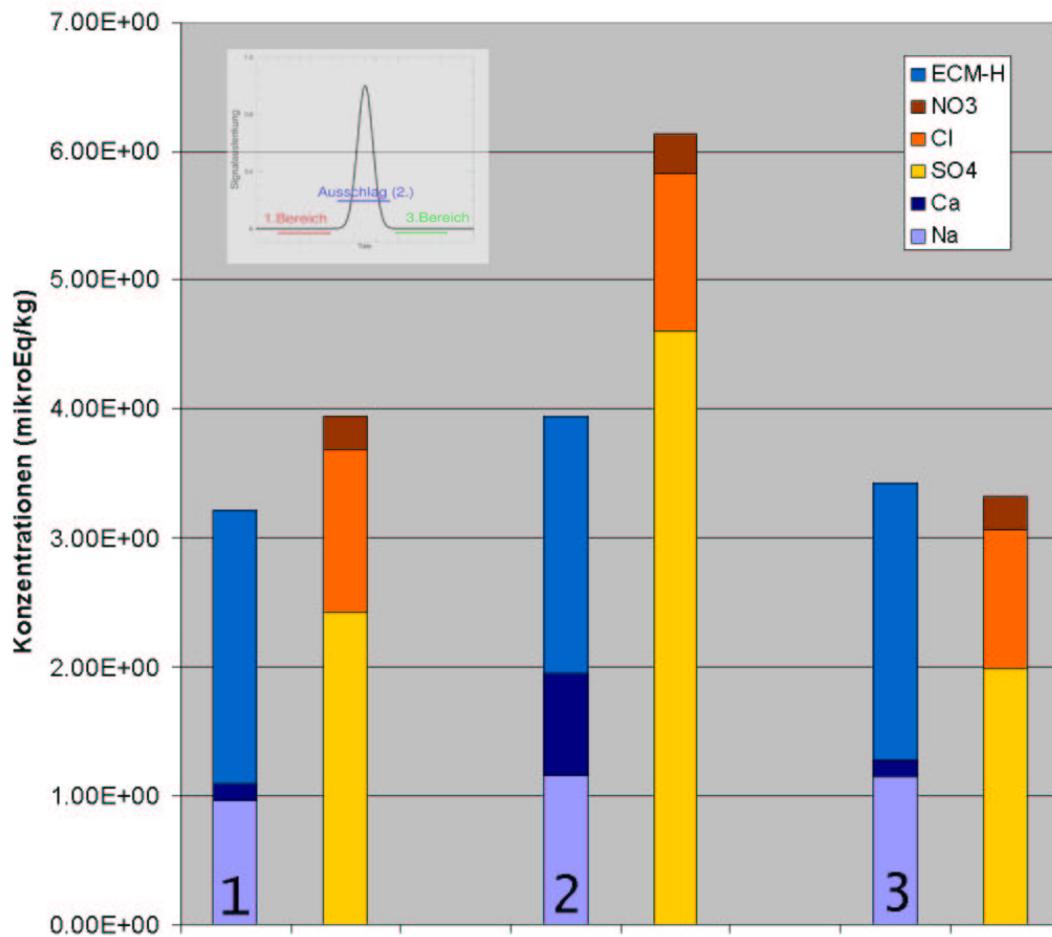


Abbildung A.13: Ausschlag in einer Tiefe von 2989.0m

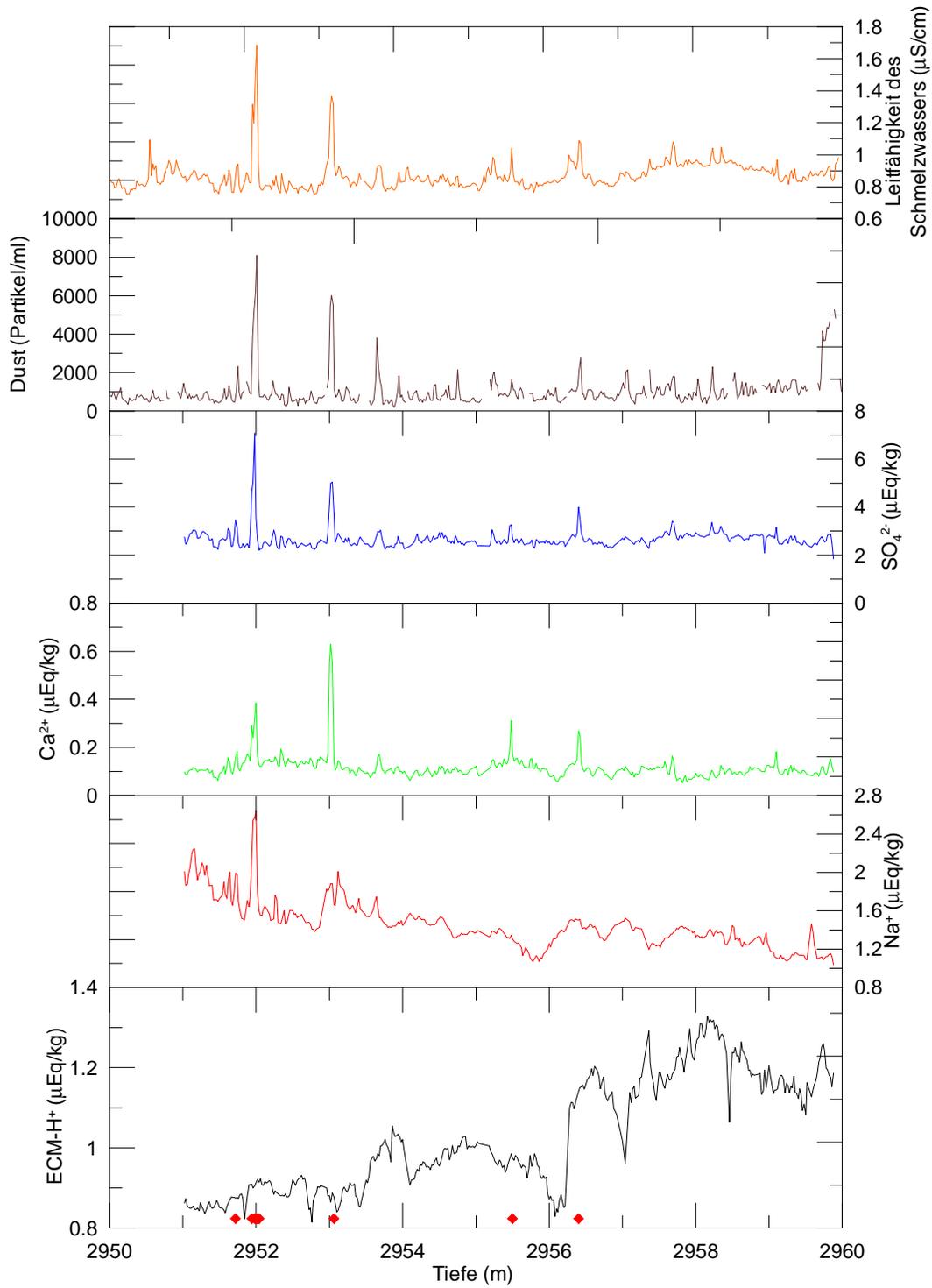


Abbildung A.14: Daten im Tiefenabschnitt von 2950 - 2960m

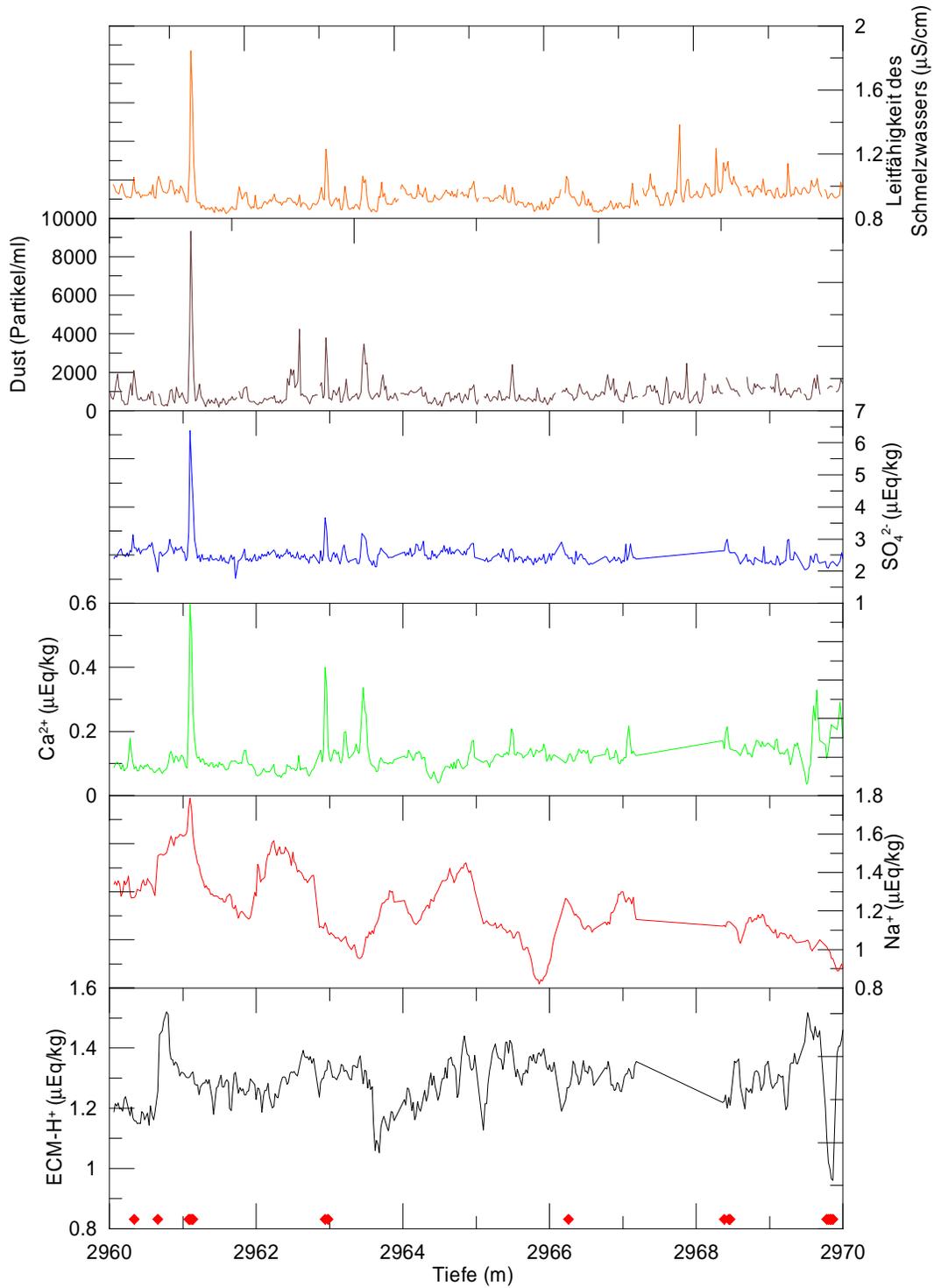


Abbildung A.15: Daten im Tiefenabschnitt von 2960 - 2970m

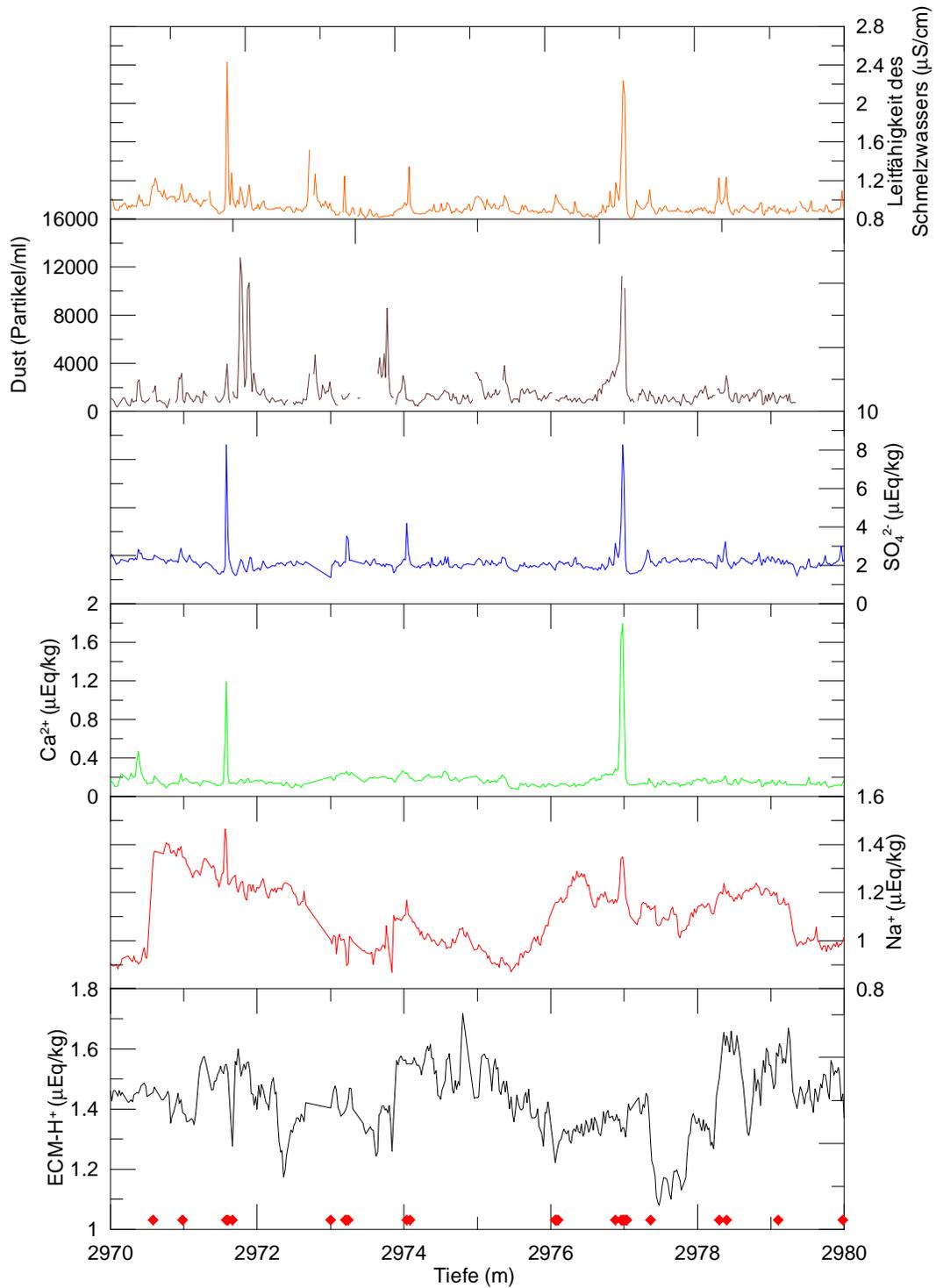


Abbildung A.16: Daten im Tiefenabschnitt von 2970 - 2980m

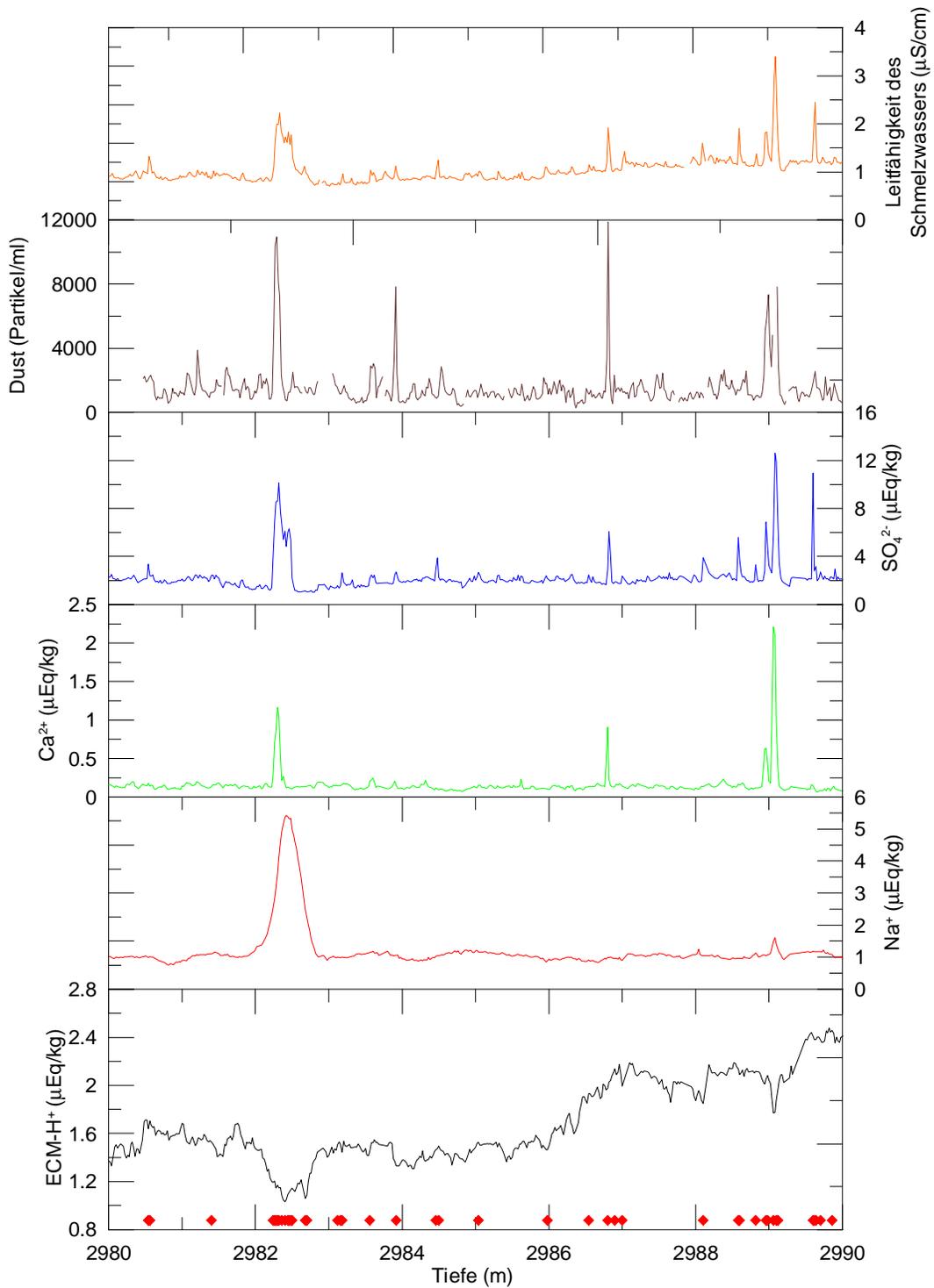


Abbildung A.17: Daten im Tiefenabschnitt von 2980 - 2990m

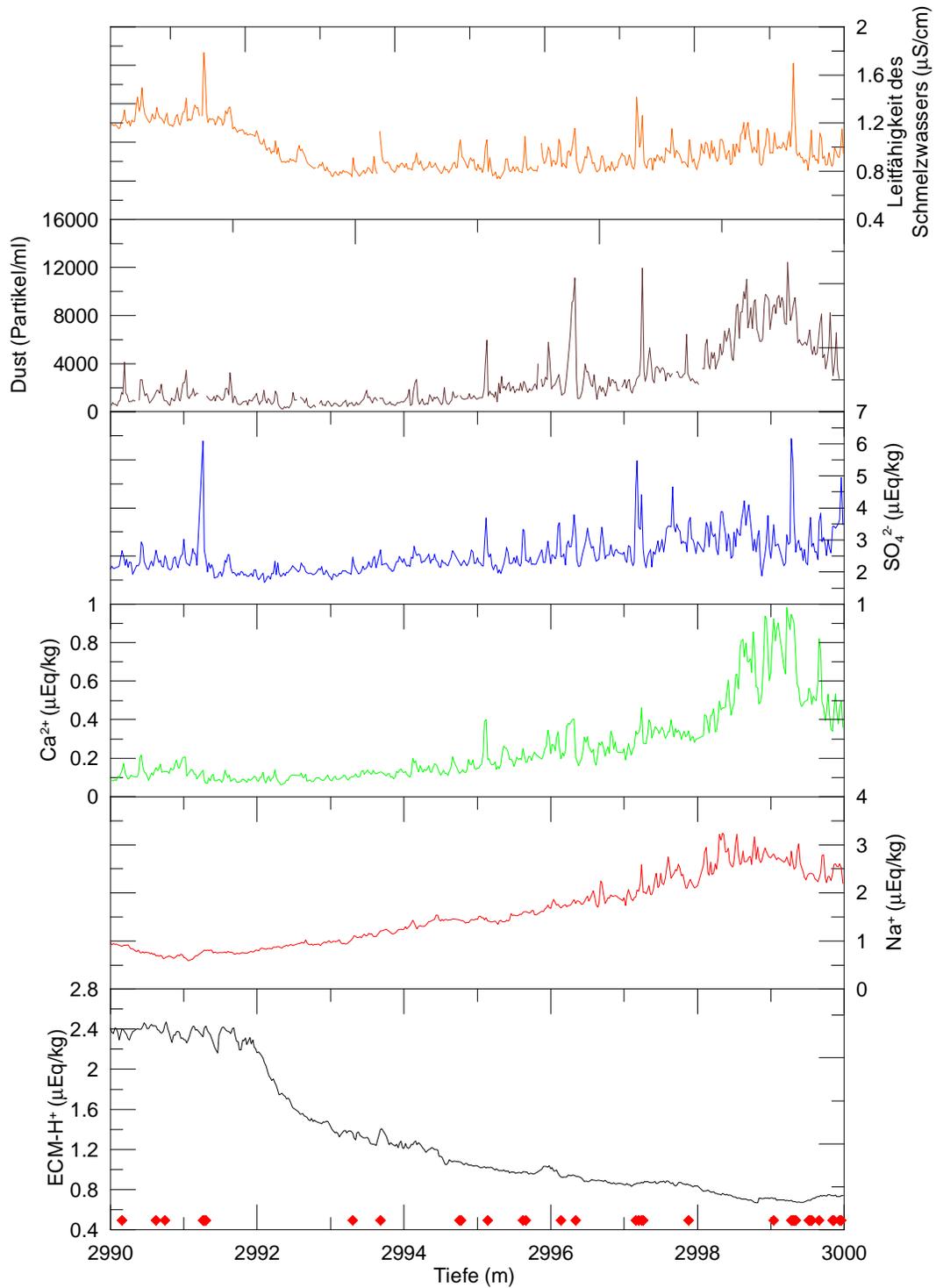


Abbildung A.18: Daten im Tiefenabschnitt von 1990 - 2000m

A.4 technische Zeichnungen zum Spektrometer

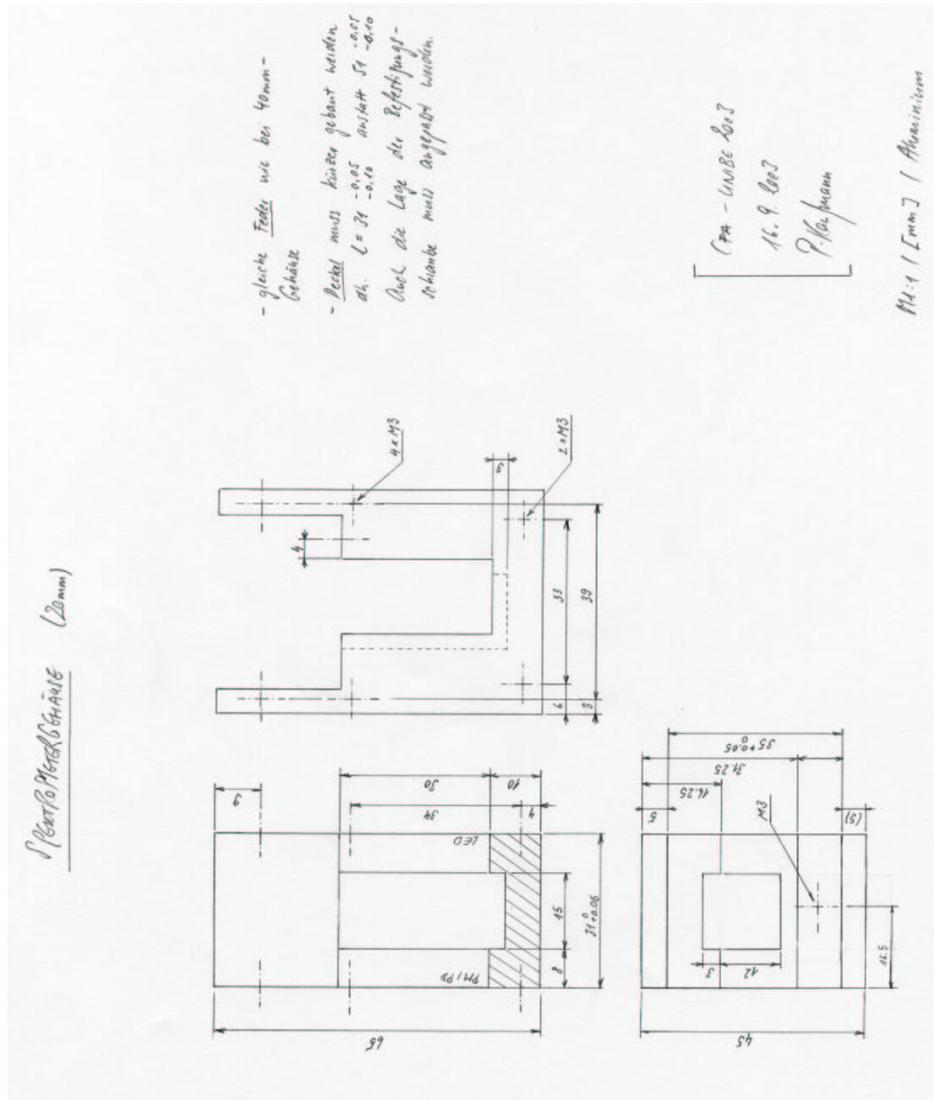


Abbildung A.19: Gehäuse: Mittelteil 20mm

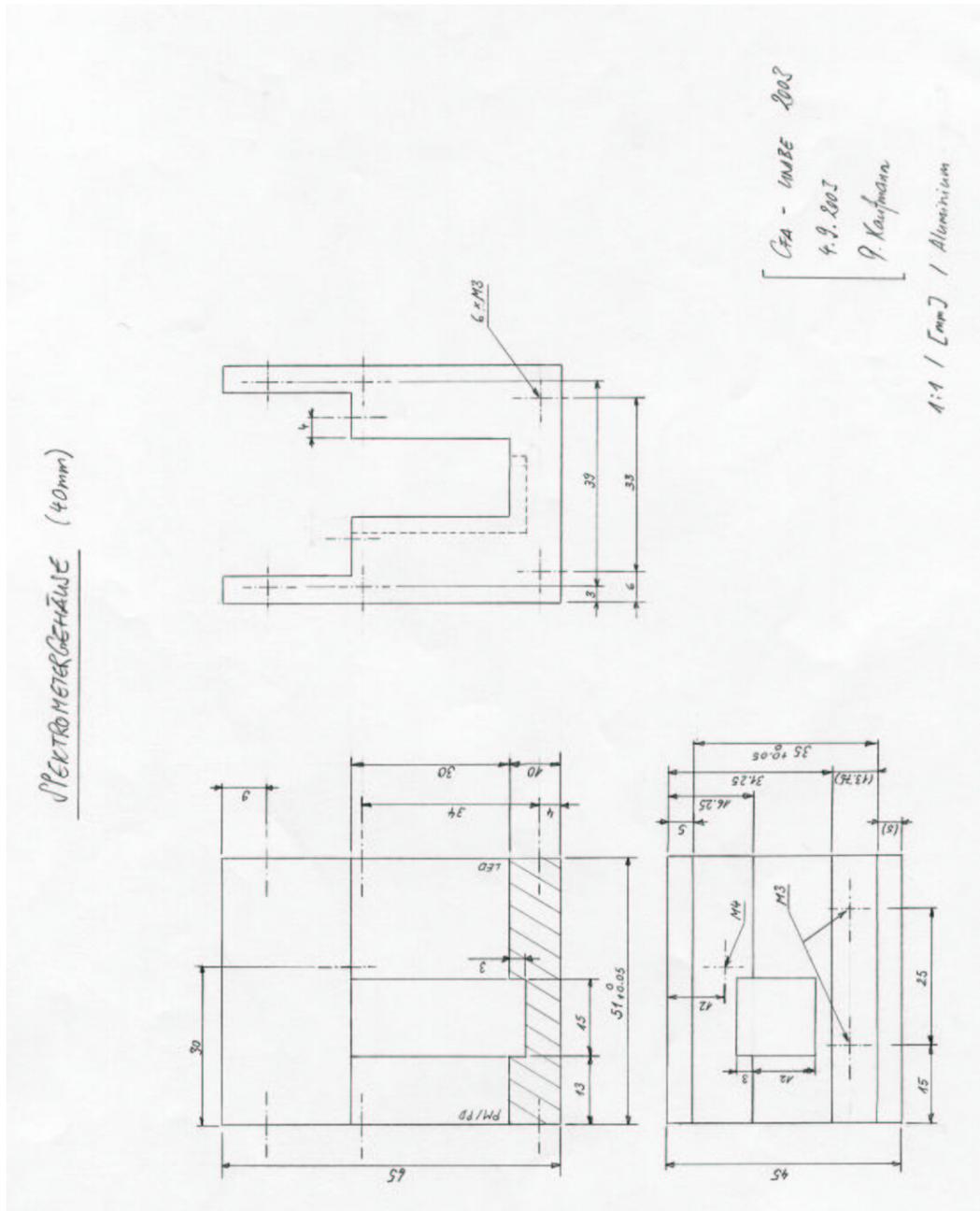


Abbildung A.20: Gehäuse: Mittelteil 40mm

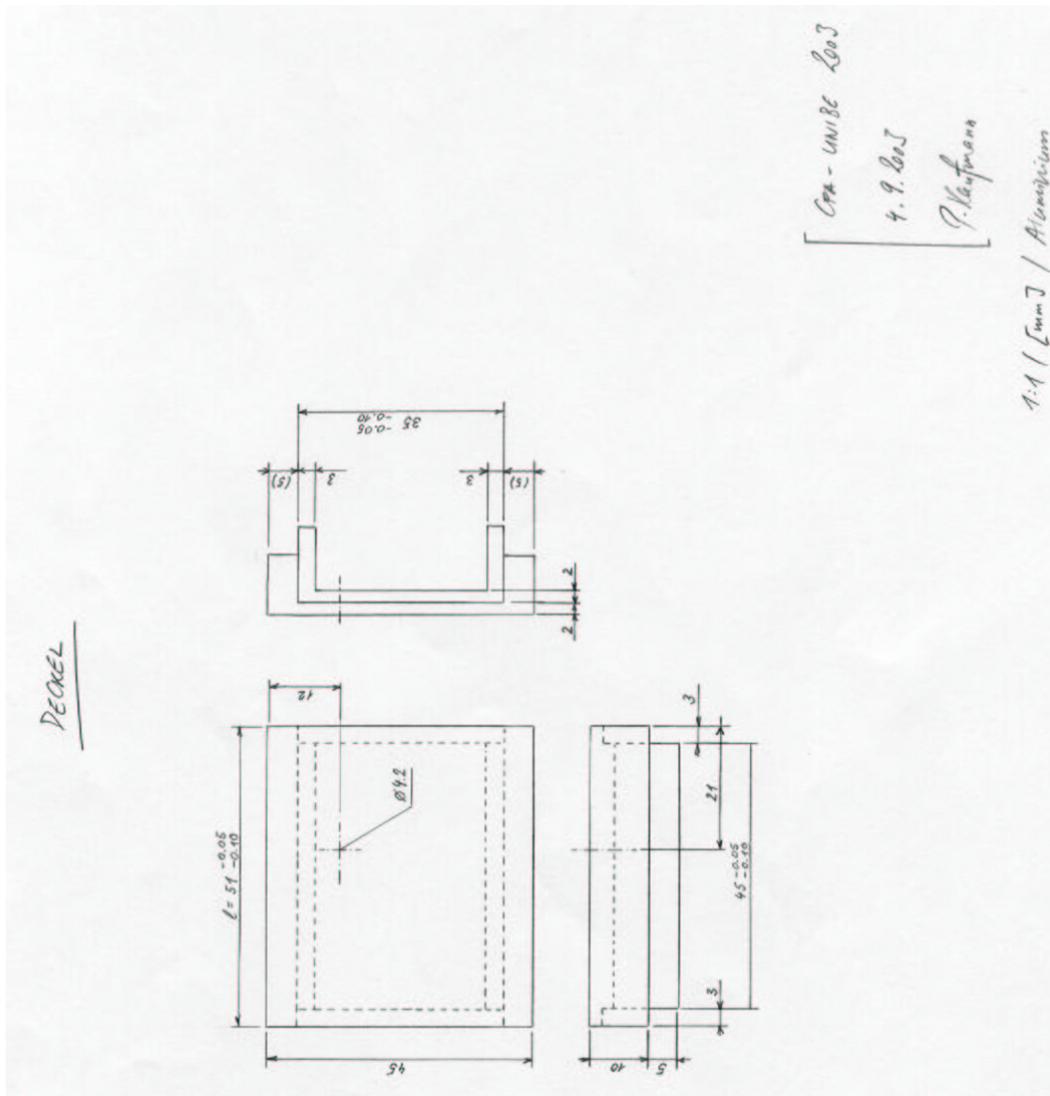


Abbildung A.21: Gehäuse: Deckel

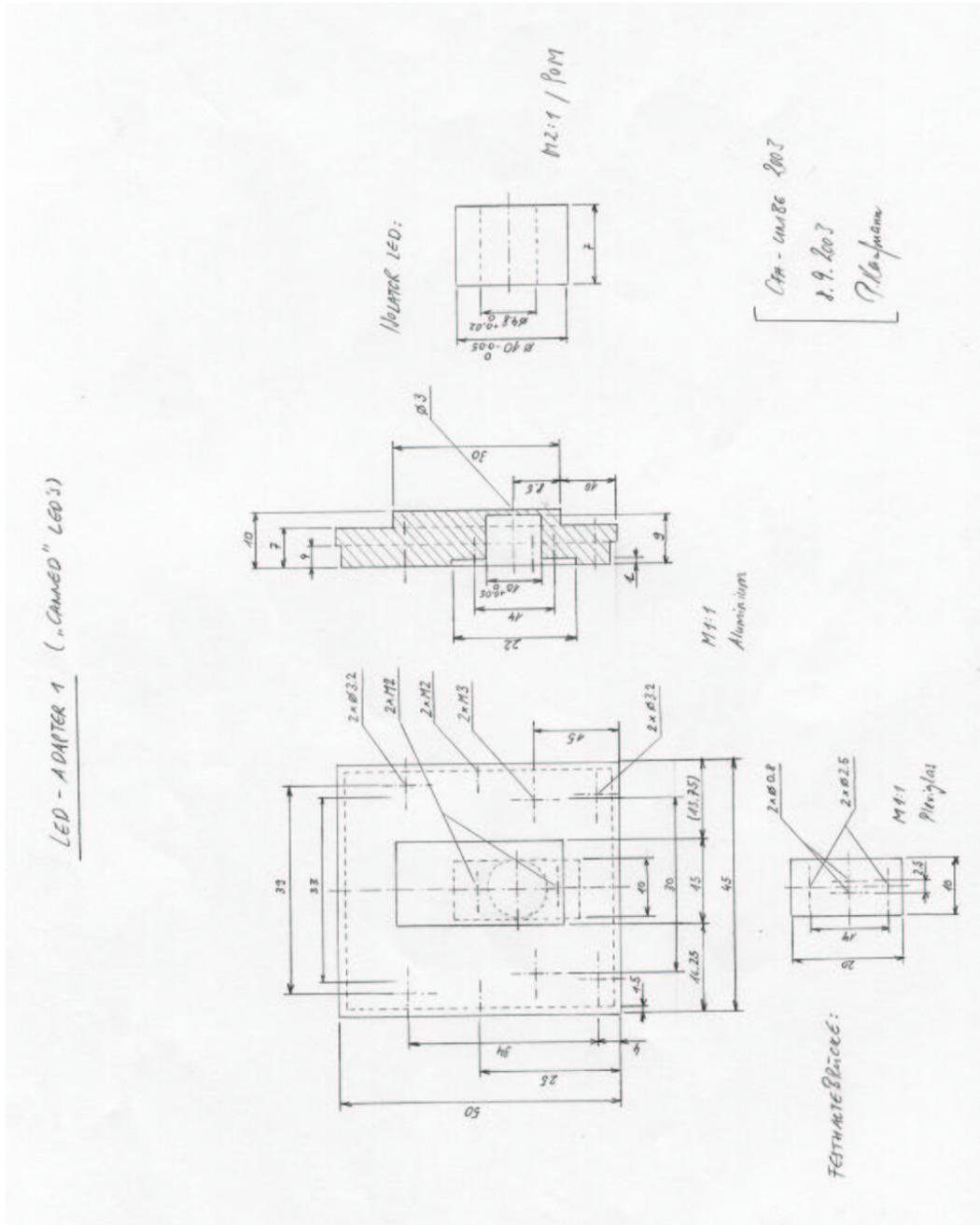


Abbildung A.22: Gehäuse: LED-Adapter (TO18-Gehäuse)

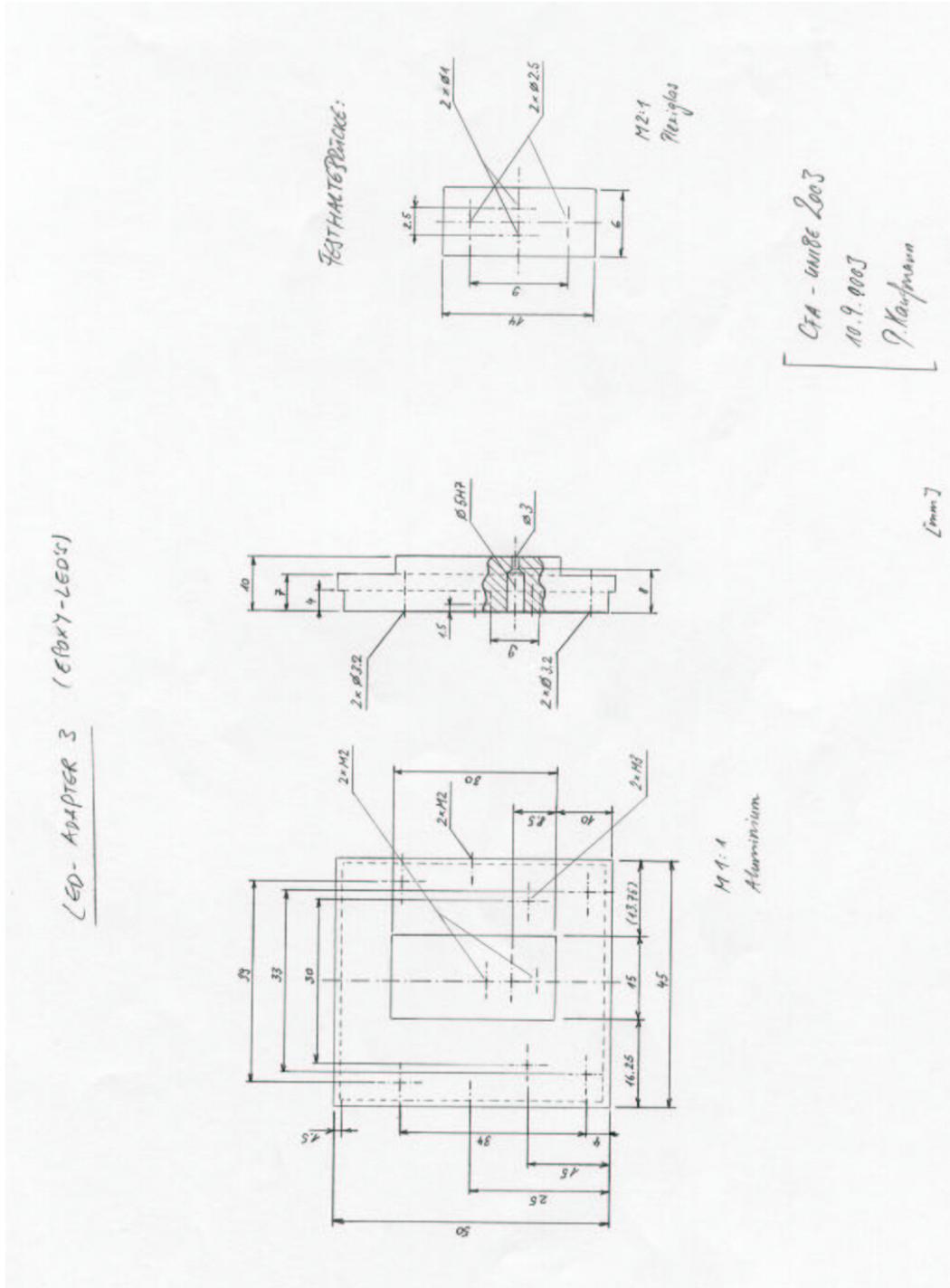


Abbildung A.23: Gehäuse: LED-Adapter (Epoxygehäuse)

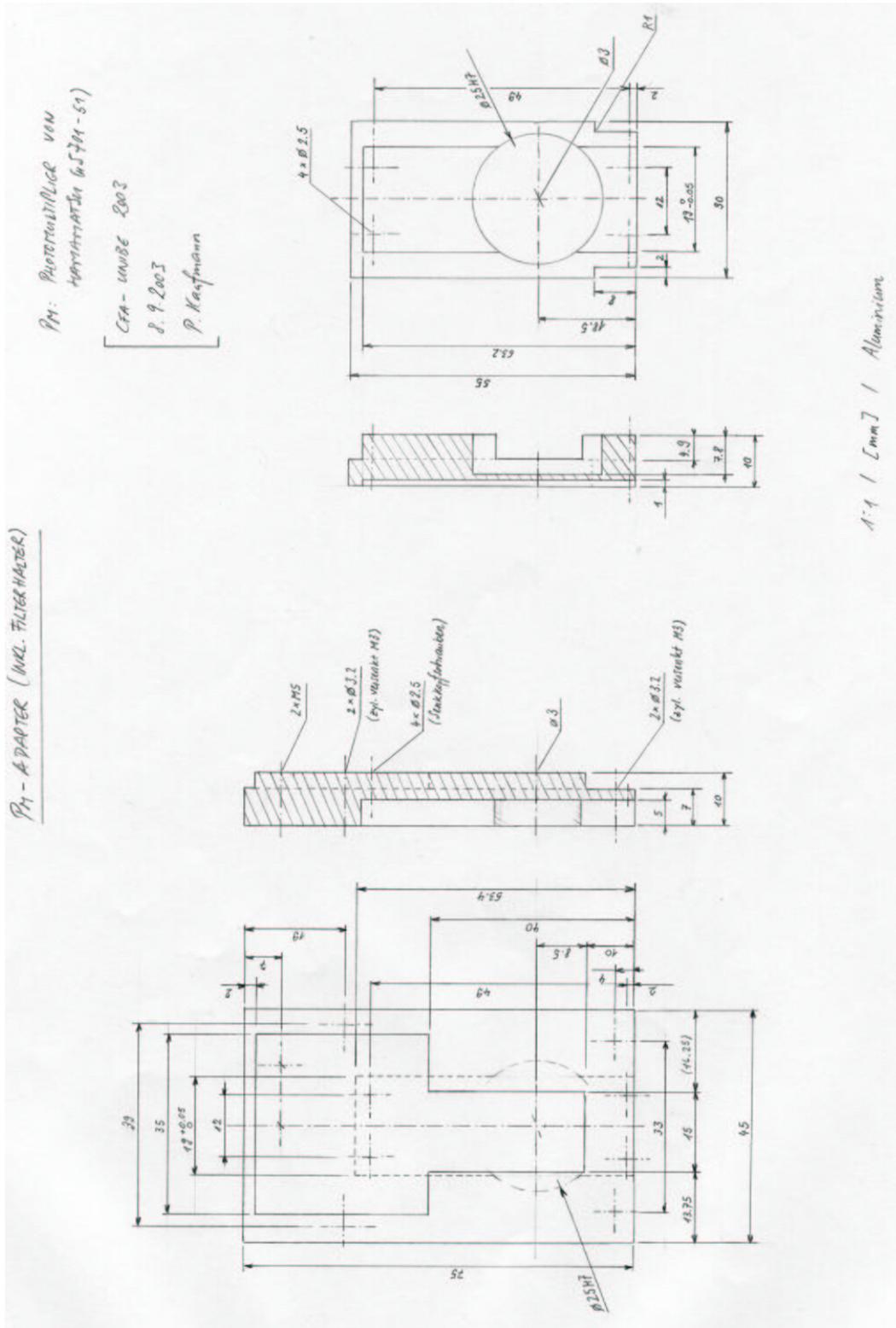


Abbildung A.25: Gehäuse: PM-Adapter (Hamamatsu)

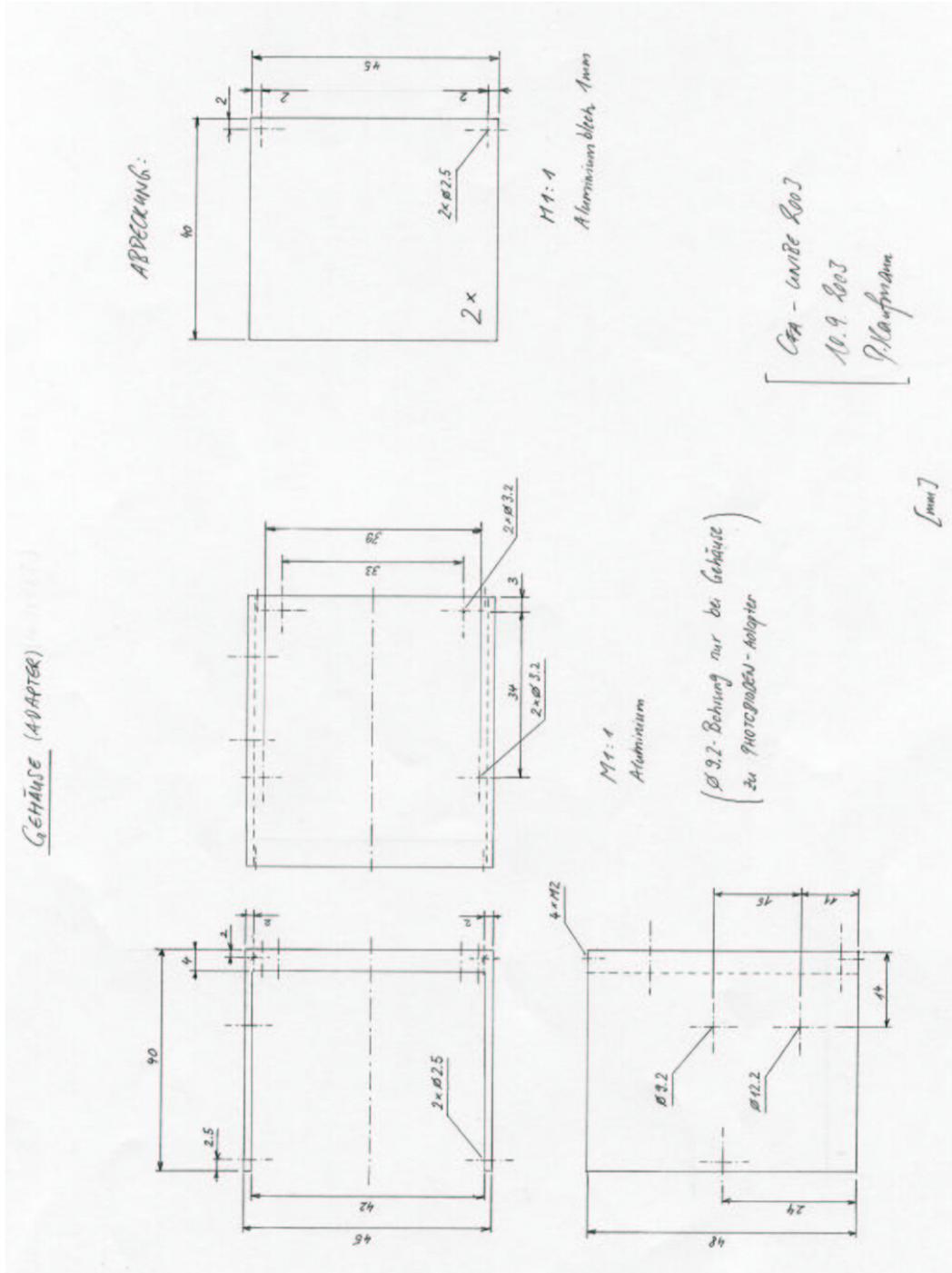


Abbildung A.26: Gehäuse: Gehäuse Elektronik

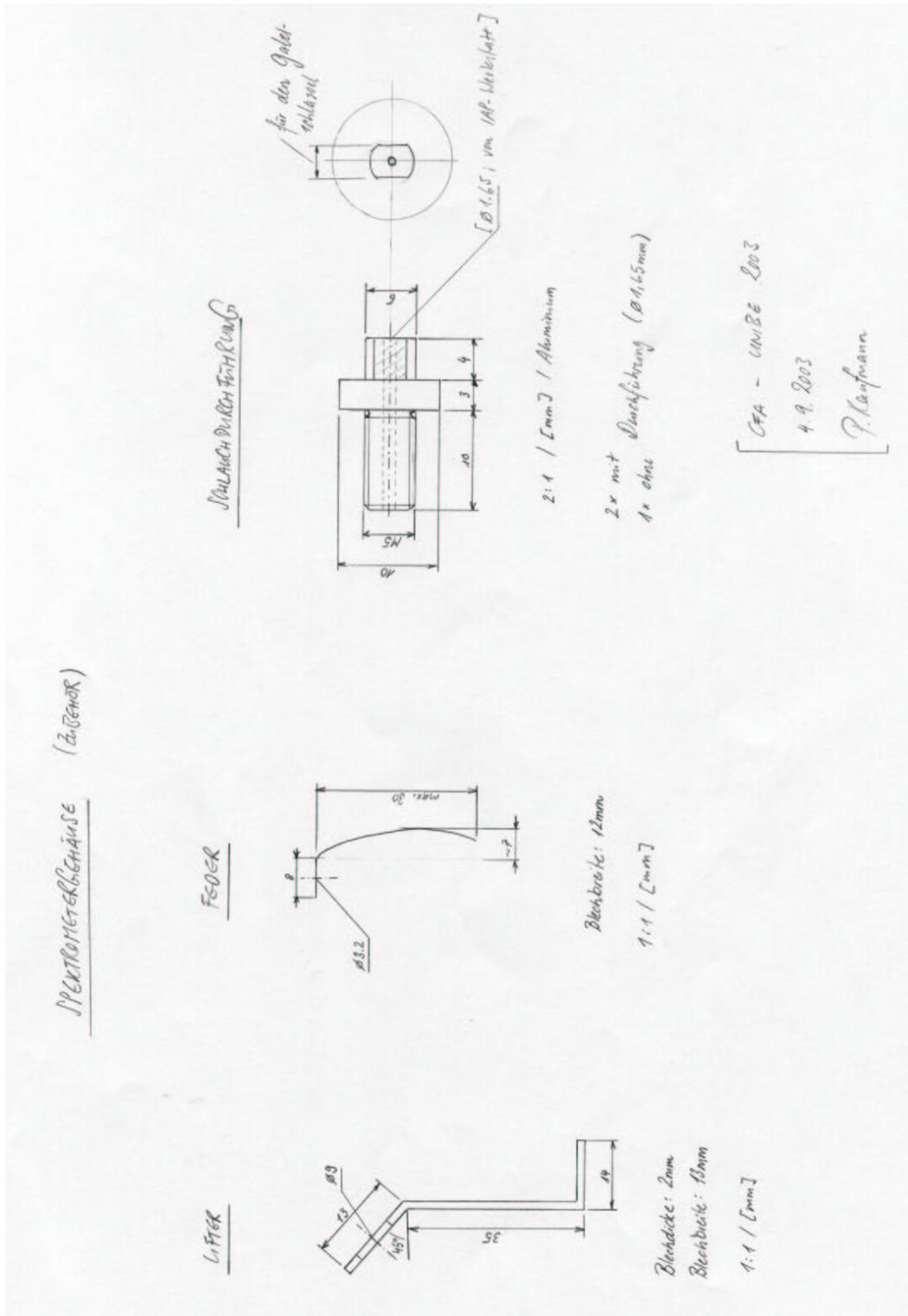


Abbildung A.27: Gehäuse: Kleinteile

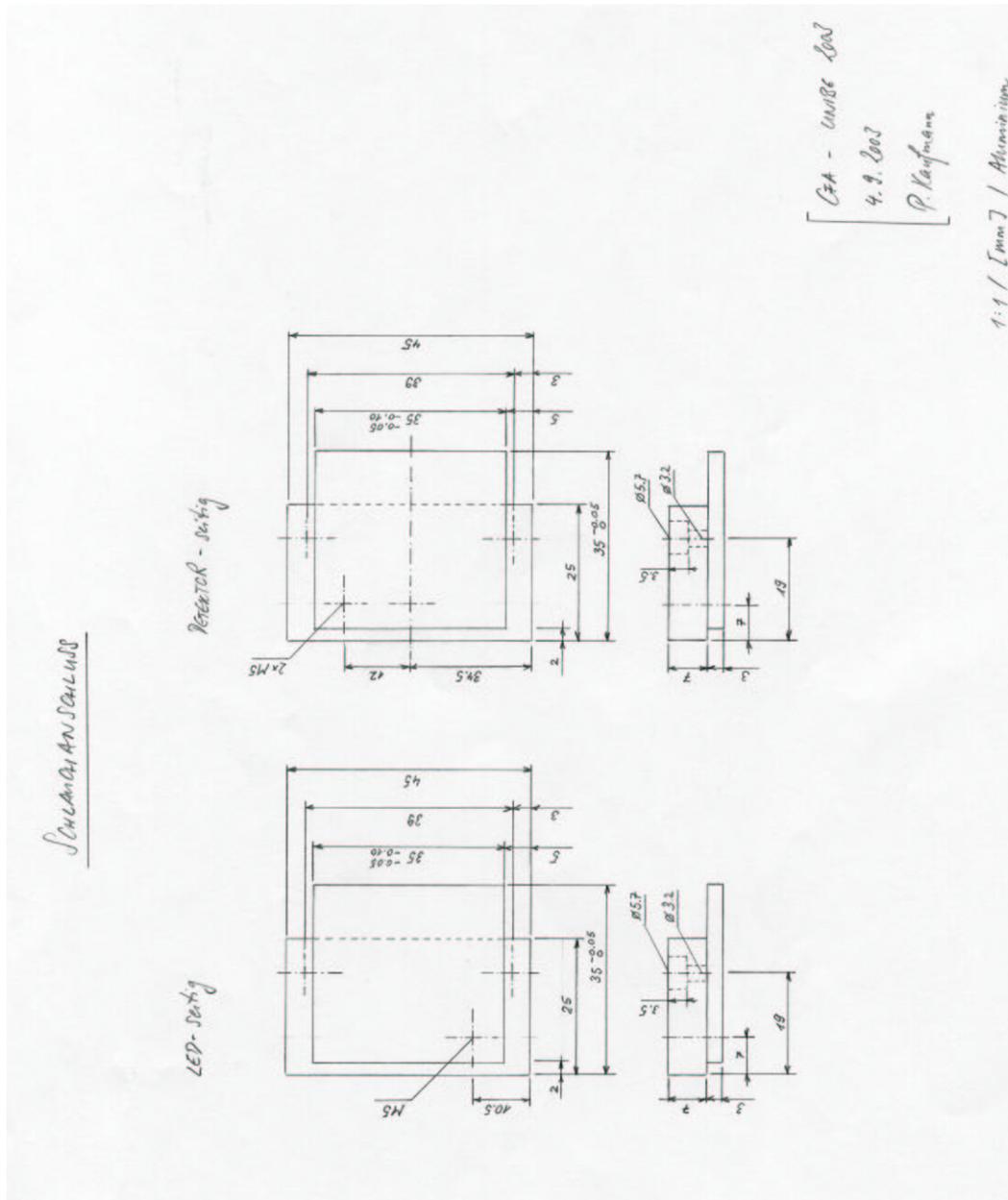


Abbildung A.28: Gehäuse: Schlauchanschluss (wird bald durch ausgebohrte PEEK-Schrauben (von Omnilab) ersetzt werden)

A.5 CFA-Publikationen

Um die Suche nach Informationen, über das System vom CFA oder Details der einzelnen Messungen, etwas zu erleichtern: eine Zusammenstellung von Diplom- und Doktorarbeiten zu diesem Thema gegeben.

Diplomarbeit		
Kathrin Fuhrer	1991	Messungen von NH_4^+ , H_2O_2 und $\delta\text{O}18$ -Bestimmung an H_2O_2
Patrick Fust	1994	Entwicklung der Kalziummethode und Messung von HCHO
Manuel Hutterli	1995	HCHO, H_2O_2 in Firn und Atmosphäre in Zentralgrönland
Regine Röthlisberger	1996	Nachweis von Formaldehyd HCHO und Wasserstoffperoxid H_2O_2
Stefan Sommer	1996	Übersicht über das CFA, Nord Grönlandtraverse
Matthias Bigler	2000	Sulfatmessmethode SO_4^{--}
Oliver Zumbrennen	2000	Leitfähigkeitsmessung (ECM), kontin. $\delta^{15}\text{N}$ -Messung
Fabrice Lambert	2002	Labview-Erfassungssoftware und Dustzyklen
Patrik Kaufmann	2003	Absorptionsdetektor mit Halbleiter und Leitfähigkeitsanalyse
Dissertation		
Andreas Sigg	1990	Wasserstoffperoxid-Messmethode
Kathrin Fuhrer	1995	Messungen (NH_4^+ , HCHO, H_2O_2 , Ca^{2+}) an Grönlandeis
Manuel Hutterli	1999	Transferstudien Luft-Firn von HCHO und H_2O_2
Regine Röthlisberger	2000	Firn, NO_3^- im Eis von DC, "Sea-salt", Na^+ -Nachweismethode
Stefan Sommer	2000	NO_3^- -Methode, Firnschmelzkopf, versch. CFA-Daten (DC, DML)
Bigler	2004 ³	

Tabelle A.6: Zusammenstellung von CFA-Arbeiten (Diplom oder Dissertation)

Tabellenverzeichnis

3.1	Konstanten, Einheiten und Abkürzungen zur Leitfähigkeit	32
3.2	Äquivalentleitfähigkeit λ , die Umrechnung in (ppbw) und das Molgewicht M verschiedener wichtiger Ionen	33
3.3	Messungen auf Dome C 2002/03	33
A.1	Abkürzungen	55
A.2	Belegung vom Anschluss des Hamamatsu Photomultiplier H5701-50.	55
A.3	die wichtigsten Daten des Hamamatsu Photomultiplier H5701-50.	56
A.4	Kenngrößen des Temperaturregler JUMO dTron 16.1	56
A.5	Verdrahtung der LEMO-Stecker	57
A.6	Zusammenstellung von CFA-Arbeiten (Diplom oder Dissertation)	89

Abbildungsverzeichnis

1.1	Impressionen aus Dome C 2003	8
1.2	CFA-Messsystem auf Dome C 2002/03	10
2.1	Das Schema des Natriumsystems	16
2.2	Das Absorptionsverhalten des Natriumsystems	17
2.3	Die UV-Lichtdiode	18
2.4	Schema der Konstantstromquelle mit dem BB-XTR110	18
2.5	Schema des Strom-Spannungswandler und der Verstärkerschaltung	19
2.6	Bestandteile des Absorptionsspektrometer	21
2.7	Spektrometergehäuse mit Halbleiterdetektor	22
2.8	Montage der Halbleiter-Adapter	23
2.9	Adaptergehäuse	23
2.10	Elektronik des Spektrometers	24
2.11	Tagesverlauf der Speisespannung	25
2.12	Der Dunkelstrom der Photodiode	26
2.13	Störung im Signal der Photodiode	27
2.14	eine Standardserie im Na ⁺ -System	28
2.15	Einfluss der Temperatur auf den 195ppbw-Standard im Na ⁺ -System	29
2.16	Übertragungsverhalten der LED zu Photodiode und Photomultiplier von Hamamatsu	29
3.1	Daten von DEP- und ECM-Messung auf Dome C 2002-03 in einer Tiefe von 2950-3005m	35
3.2	die Korrelation zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit	37
3.3	Vergleich zwischen gemessener und berechneter Leitfähigkeit des Schmelzwasser	38
3.4	Die Spurenstoffkonzentrationen und das ECM-H ⁺ im Tiefenausschnitt von 2980 - 2990m	39
3.5	Tiefenintervalle zur Ionenbilanz	41
3.6	Konzentrationsgradient vom ECM-Signal	42
4.1	Skizze der neuen CFA-Datenbank	48
4.2	CFA-Datenbank: das Bestellformular	48
4.3	Schritte einer Bestellung in der CFA-Datenbank	49
4.4	Testmessung mit dem Fluoreszenzmessgerät	50
4.5	Das Gehäuse vom Prototyp des Fluoreszenzspektrometers	50
A.1	Frontansicht des JUMO-Reglers dTron 16.1	56

A.2	Anschlüsse an den JUMO-Regler dTron 16.1	57
A.3	Pinbelegung des DAQ-Pads 6020E (68Pin)	58
A.4	Bauelemente zur Spannungsstabilisierung und deren Beschaltung	59
A.5	Datenblatt von der Photodiode	61
A.6	Datenblatt von der 405nm-LED (aber "canned"-Version d.h. mit TO18-Gehäuse)	62
A.7	Datenblatt vom BB-OPA177 (Ausschnitt)	63
A.8	Datenblatt von Stromregulator BB-XTR110 (Ausschnitt)	64
A.9	Datenblatt vom Mos-FET; Stromsteuerung (Ausschnitt)	65
A.10	Ausschlag in einer Tiefe von 2977.0m	69
A.11	Ausschlag in einer Tiefe von 2982.3m	70
A.12	Ausschlag in einer Tiefe von 2986.7m	71
A.13	Ausschlag in einer Tiefe von 2989.0m	72
A.14	Daten im Tiefenabschnitt von 2950 - 2960m	73
A.15	Daten im Tiefenabschnitt von 2960 - 2970m	74
A.16	Daten im Tiefenabschnitt von 2970 - 2980m	75
A.17	Daten im Tiefenabschnitt von 2980 - 2990m	76
A.18	Daten im Tiefenabschnitt von 2990 - 3000m	77
A.19	Gehäuse: Mittelteil 20mm	79
A.20	Gehäuse: Mittelteil 40mm	80
A.21	Gehäuse: Deckel	81
A.22	Gehäuse: LED-Adapter (TO18-Gehäuse)	82
A.23	Gehäuse: LED-Adapter (Epoxygehäuse)	83
A.24	Gehäuse: Photodiodenadapter	84
A.25	Gehäuse: PM-Adapter (Hamamatsu)	85
A.26	Gehäuse: Gehäuse Elektronik	86
A.27	Gehäuse: Kleinteile	87
A.28	Gehäuse: Schlauchanschluss (wird bald durch ausgebohrte PEEK-Schrauben (von Omnilab) ersetzt werden)	88

Literaturverzeichnis

Barnes, P. R. F., E. W. Wolff, H. M. Mader, R. Udisti, E. Castellano, und R. Röthlisberger, Evolution of chemical peaks shapes in the dome c, antarctica, ice core, *J. Geophys. Res.*, 108(D3), 2003.

Barnes, P. R. F., E. W. Wolff, R. Mulvaney, R. Udisti, E. Castellano, R. Röthlisberger, und J. P. Steffensen, Effect of density on electrical conductivity of chemically laden polar ice, *J. Geophys. Res.*, 107(B2), 2002.

Bigler, M., 2004, *Dissertation in Vorbereitung*, Dissertation, Universität Bern.

Delmonte, B., I. Basile-Doelsch, J. R. Petit, V. Maggi, M. Revel-Rolland, A. Michard, E. Jougoutz, und F. Grousset, Comparing the epica and vostok dust records during the last 220 000 yrs : stratigraphical correlation and origin in glacial periods, *Earth Sci. Review.*, in Press, 2004.

Hammer, C. U., Acidity of polar ice cores in relation to absolut dating, past volcanism and radioechoes, *Journal of Glaciology*, 25(93), 359 – 372, 1980.

Jaccard, C., Mechanism of electrical conductivity in ice, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 125, 390 – 400, 1965.

Jianzhong, L., Measurement of atmospheric formaldehyde with a diffusion scrubber and light emitting diode-liquid core waveguide based fluorometry, *Field Anal. Chem. and Techn.*, 5, 2 – 12, 2001.

Lambert, F., 2002, *Spurenstoffmessungen am EPICA Eisbohrkern von Dome Concordia*, Diplomarbeit, Universität Bern.

Legrand, M. R., Chemistry of antarctic snow and ice, *J. Phys.*, 48(C1), 77 – 86, 1987.

Legrand, M. R., Soluble impurities in four antarctic ice cores over the last 30 000 years, *Annals of Glaciology*, 10, 116 – 120, 1988.

Legrand, M. R., J. R. Petit, und Y. S. Korotkevich, D.c. conductivity of antarctic ice in relation to its chemistry, *J. Phys.*, 48(C1), 605 – 611, 1987.

Moore, J. C., und J. G. Paren, A new technique for dielectric logging of antarctic ice cores, *J. Phys.*, 48(C1), 155 – 160, 1987.

Moore, J. C., E. W. Wolff, H. B. Clausen, und C. U. Hammer, The chemical basis for the electrical stratigraphy of ice, *J. Geophys. Res.*, 97(B2), 1887 – 1896, 1992.

- Moore, J. C., E. W. Wolff, H. B. Clausen, C. U. Hammer, M. R. Legrand, und K. Fuhrer, Electrical response of the summit-greenland ice core to ammonium, sulphuric acid and hydrochloric acid, *Geophys. Res. Let.*, 21(7), 565 – 568, 1994.
- Mulvaney, R., und D. A. Peel, Anions and cations in ice cores from dolleman island and the palmer land plateau, antarctica peninsula, *Annals of Glaciology*, 10, 121 – 125, 1988.
- Quiles, R., J. M. Fernandez-Romero, E. Fernandez, M. D. Luque de Castro, und M. Valcarel, Automated enzymatic determination of sodium in serum, *Clin. Chem.*, 39(3), 500 – 503, 1993.
- Röthlisberger, R., 2000, *Chemische Spuren im antarktischen Eis: Resultate des EPICA-Eisbohrkerns von Dome Concordia*, Dissertation, Universität Bern.
- Röthlisberger, R., M. Bigler, M. Hutterli, S. Sommer, B. Stauffer, H. G. Junghans, und D. Wagenbach, Technique for continuous high-resolution analysis of trace substances in firn and ice cores, *Environ. Sci. Techn.*, 2(34), 338 – 342, 2000.
- Röthlisberger, R., R. Udisti, E. W. Wolff, R. Mulvaney, M. A. Hutterli, S. Sommer, B. Stauffer, T. F. Stocker, E. Castellano, und S. Torcini, High-resolution sea-salt record of the new Dome C ice core covering the last 30 kyrs, *J. Geophys. Res.*, 2000.
- Schwander, J., A. Neftel, H. Oeschger, und B. Stauffer, Measurement of direct current conductivity on ice samples for climatological applications, *J. Phys. Chem.*, 87(21), 4157 – 4160, 1983.
- Sigg, A., 1990, *Wasserstoffperoxid-Messungen an Eisbohrkernen aus Grönland und der Antarktis und ihre atmosphärische Bedeutung*, Dissertation, Universität Bern.
- Skoog, A. D., und J. J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- Sommer, S., 1996, *Hochauflösende Spurenstoffuntersuchungen an Eisbohrkernen aus Nordgrönland*, Diplomarbeit, Universität Bern.
- Sommer, S., 2000, *Klimainformation chemischer Spurenstoffe in polaren Eisbohrkernen*, Dissertation, Universität Bern.
- Staffelbach, T., 1990, *Formaldehyd- und Ammonium-Messungen an Schnee-, Firn- und Eisproben aus polaren und alpinen Regionen*, Dissertation, Universität Bern.
- Udisti, R., S. Becagli, E. Castellano, R. Mulvaney, J. Schwander, S. Torcini, und E. W. Wolff, Holocene electrical and chemical measurements the epica-dome c ice core, *Annals of Glaciology*, 30, 20 – 26, 2000.
- Wilhelms, F., 1996, *Leitfähigkeits- und Dichtemessungen an Eisbohrkernen*, Dissertation, Alfred-Wegener-Institut für Polar- und Meeresforschung.
- Wolff, E. W., W. D. Miners, J. C. Moore, und J. G. Paren, Factors controlling the electrical conductivity of ice from the polar regions - a summary, *J. Phys. Chem.*, 101(32), 6090 – 6094, 1997.
- Wolff, E. W., und J. G. Paren, A two phase model of electrical conduction in polar ice sheets, *J. Geophys. Res.*, 89(B11), 9422 – 9438, 1984.

Zumbrunnen, O., 2000, *Kontinuierliche Messungen an Eisbohrkernen: elektrische Leitfähigkeit und Vorversuche für Isotopenverhältnisse*, Ph. D. thesis, Universität Bern.

Verdankungen

...und das Wichtigste zum Schluss! Die Danksagung an all die hilfreichen Geister die mir im Jahr meiner Diplomarbeit hilfreich mit "Rat und Tat" zur Seite gestanden sind:

Prof. T. Stocker und Prof. B. Stauffer die mir diese spannende Arbeit in der Klima- und Umweltphysik ermöglicht haben

Manuel Hutterli, für deine Ideen, deine Ratschläge und E-Mails aus dem Ewigen Eis

Hanspeter Moret, für die lehrreichen und interessanten Stunden in deinem Labor

Yvan Schärmeli, für deinen Effort zum Bau der Detektoren

Regine Röthlisberger für die hilfreichen Sitzungen und das Überarbeiten meiner Arbeit

Matthias Biggler, für deine Ideen, Ratschläge und deine positive Stimmung

Fabrice Lambert, für die schöne gemeinsame Saison auf Dome C

Reto Knutti, dir für deinen immerwährenden Software- und Know-How Support

Doris Rätz, deine Ausdauer und Übersicht bewahrt das KUP vor dem administrativen Kollaps

Heiri Rufli, dir für die allmorgentlichen Gespräche

euch allen von der KUP-Kaffeerunde, Jacqueline, Eric, Renato, Marc, Greg, Christoph, Stefan, Urs,... für die gute Stimmung und dem Simon für die spannenden Diskussion bei Kaffee am Samstagnachmittag

Ganz besonderen Dank schulde ich meinen Eltern die es mir ermöglicht haben, dass ich dieses Studium erfolgreich bestehen konnte. Kusi, Marc und Urs, euch danke ich für die Ablenkung und die vielen gemeinsamen Kaffeesitzungen.

Euch allen sei herzlich gedankt!