## Max-Planck-Institut für Chemie

### (Otto-Hahn-Institut)

### Mainz



**Faszination Forschung** 

### Inhalt

| Vorwort  |
|--|
| Kollegium  |
|  |
| Biogeochemie 6                                   |
| Spurenstoffaustausch Biosphäre – Atmosphäre      |
| Pflanzenphysiologie und Spurengasflüsse          |
| Vegetationsbrände13                              |
| Smogbildung über den Savannen Afrikas            |
| Häusliche Kleinfeuer als Quellen atmosphärischer |
| Spurenstoffe                                     |
|  |
| Chemie der Atmosphäre 20                         |
| Die Bedeutung von Computermodellen für die       |
| Atmosphärenchemie                                |
| Kinetische und photochemische                    |
| Laboruntersuchungen                              |
| GOME – Ozonmessungen per Satellit                |

Optische Meßmethoden zum Nachweis

| Geochemie 36                                     |
|--|
| Globales Recycling - Der Ursprung von            |
| Hawaiis Vulkanen                                 |
| Botschaften aus dem Erdmantel42                  |
| Black Box der Erdgeschichte46                    |
| Basalte übers Internet: GEOROC – die neue        |
| Geochemische Gesteinsdatenbank                   |
| Diamant – Ein Fenster zum Erdinnern              |
|  |
| Kosmochemie 54                                   |
| Meteorite – Bausteine unseres Sonnensystems      |
| Meteoritenmaterie – Schlüssel zum Verständnis    |
| der Herkunft der chemischen Elemente             |
| Erkundung von Planeten, Kometen und Asteroiden64 |
|  |
| Zentrale Einrichtungen 68                        |
|  |

Zahlen • Daten • Fakten

### IMPRESSUM

#### Herausgeber:

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) Joh.-J.-Becher-Weg 27 55128 Mainz

#### **Redaktion:** Mirjana Kotowski Peter Merlet

**Produktion & Layout:** Donné Norbert Beyer octopus media, Dreieich Oliver Dülk, Dreieich Scans und Litho: Lasertype, Darmstadt Druck: BNS Druckhaus, Heusenstamm

Mit Beiträgen von:

Wafa Abouchami · Donné Norbert Beyer · Reinhard Boehler · Carl Brenninkmeijer · Johannes Brückner · John Crowley · Paul J. Crutzen · Horst Fischer · Heinz Gimm · Johann J. Goldammer · Günter Helas · Frank Helleis · Albrecht W. Hofmann · Klaus Peter Jochum · Jürgen Kesselmeier · Franz Meixner · Geert Moortgat · Ulrich Ott · Dieter Perner · Thomas Peter · Rolf Sander · Bärbel Sarbas · Andreas Zimmer · Jutta Zipfel

Titelbild: Renate Reifert, Wiesbaden

#### Bildnachweis:

Photos Seite 5 (unten), 70 und 74 von Hans-Peter Löhr, MPI Chemie Photo Seite 6 von Sabine Vielmo, WWF-Deutschland Abbildung 37 von National Geophysical Data Center, Boulder, USA Abbildung 52 von Holger Everling, Hamburg Abbildungen 61 und 63 von National Aeronautics and Space Administration (NASA) Abbildung 64 von der Europäischen Weltraumbehörde (ESA) Abbildung 65 von John Hopkins University, APL, USA Alle übrigen Abbildungen stammen aus dem Max-Planck-Institut für Chemie. Bildbearbeitung durch Iris Bambach und Gerhild Feyerherd.

©2000 Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz Alle Rechte vorbehalten. Diese Broschüre sowie einzelne Teile derselben sind urheberrechtlich geschützt. Aus der Erkenntnis, dass die stürmische Entwicklung der Wissenschaft auch die Einrichtung neuartiger Forschungseinrichtungen notwendig machte, entstand zu Anfang des 20. Jahrhunderts die Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft. Sie gründete als eines ihrer ersten beiden Forschungsinstitute neuer Art im Jahre 1912 das Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie in Berlin. Um auch weiterhin die Entwicklung der Wissenschaft voranzutreiben, hat das Institut seine Forschungsrichtungen im Verlauf seiner Geschichte mehrfach drastisch verändert. So wurde die in den Anfangsjahren betriebene klassische Chemie in den 30er Jahren von der Kernchemie (mit der schicksalhaften Entdeckung der Kernspaltung durch Otto Hahn, der seit dem Jahre 1928 Direktor des Instituts war, Fritz Straßmann und Lise Meitner) sowie der Kernphysik und Massenspektrometrie abgelöst. Das Institut wurde während des zweiten Weltkrieges in Berlin zerstört und musste nach Tailfingen ausgelagert werden. Im Jahre 1949 wurde es unter dem neuen Namen Max-Planck-Institut für Chemie auf dem Institutsgelände der (wieder) gegründeten Mainzer Universität wieder aufgebaut. Seit 1959 trägt es zusätzlich den Namen Otto-Hahn-Institut.

Drei Mitgliedern des Instituts wurde der Nobelpreis verliehen, Richard Willstätter (1915), Otto Hahn (1944) und Paul J. Crutzen (1995).

Wie alle anderen Einrichtungen der Max-Planck-Gesellschaft ist das Max-Planck-Institut für Chemie der Grundlagenforschung gewidmet. Es setzt, geleitet vom Kollegium seiner Direktoren, seine Forschungsschwerpunkte eigenverantwortlich. Es betreibt keine eigenständige Lehre, ist aber insbesondere durch seine Lage auf dem Universitätscampus vielfach in das Leben der Universität eingebunden, sowohl durch gemeinsame Forschungsprojekte als auch durch Lehrtätigkeit an der Universität.

Heute sind die zentralen Forschungsthemen dem Verständnis der Entstehung, Entwicklung und Zukunft unseres Planeten und seiner Nachbarn gewidmet. Mit diesem Ziel wurden in den 70er Jahren neue Forschungsschwerpunkte gesetzt: Kosmochemie, Chemie der Atmosphäre und Geochemie der festen Erde, vertreten durch je zwei Abteilungen. In der jüngsten Vergangenheit wurden erhebliche Sparmaßnahmen notwendig, so dass die Zahl der Abteilungen schrittweise von 6 auf 4 verringert werden musste. Es sind dies die Abteilungen Luftchemie, Biogeochemie, Kosmochemie und Geochemie.

Die Kosmochemie (Prof. Lugmair) erforscht, vor allem mit Hilfe von Analysen von Meteoriten, Mond- und Marsgesteinen, das Alter, Entstehung, Frühentwicklung und chemische Zusammensetzung unseres Planetensystems, aber auch seine Vorgeschichte, nämlich die Synthese der chemischen Elemente in Sternen.

Die Abteilungen Luftchemie und Biogeochemie (Profs. Crutzen und Andreae) betreiben Forschung auf dem gesamten Gebiet der Chemie der Atmosphäre und Biota, wobei besonders die Wechselwirkungen zwischen der Atmosphärenchemie, dem Klima, der Biosphäre und der Gesellschaft interessieren. Ziel dieser Forschung ist es, das grundlegende Wissen zu erarbeiten, welches zum Verständnis der gegenwärtigen und zukünftigen Entwicklung der globalen Umwelt notwendig ist.

Die Geochemie (Prof. Hofmann) ist dem Verständnis des Erdinneren gewidmet. Wie und wann haben sich Erdkruste und Erdkern aus dem Erdmantel gebildet, wie sind sie zusammengesetzt, wie bilden sich Vulkane und Gebirge, wie haben sich die Ozeane und das Klima in den letzten Jahrtausenden und Jahrmillionen entwickelt?

In diesem Heft versuchen wir, einige wenige unserer Forschungsthemen und -ergebnisse einer breiteren Öffentlichkeit zugänglich zu machen. "Grundlagenforschung" ist nicht nur Grundlage aller angewandten Forschung; sie befriedigt auch eine angeborene Neugier des Menschen, seine Umwelt zu erfahren und zu verstehen. Ein Stück dieser Befriedigung wollen wir vermitteln.

Prof. Dr. A. W. Hofmann Geschäftsführender Direktor

### Das Kollegium



### Prof. Dr. Meinrat O. Andreae

Lebenslauf: Geboren am 19. Mai 1949 in Augsburg. Studium der Mineralogie in Karlsruhe und Göttingen, Promotion in Ozeanographie Scripps Inst. of Oceanography (1978), Assistant Professor of Oceanography (1978-1982), Associate Professor (1982-1986), Professor of Oceanography (1986-1987) Florida State Univ., Direktor und Wissenschaftliches Mitglied am Max-Planck-Institut für Chemie (seit 1987).

**Wissenschaftliche Preise und Mitgliedschaften (Auswahl):** Gerbier-MUMM-Preis (1988), Fairchild Award California Inst. of Technology (1993), Mitglied der American Chemical Society, Mitglied der American Geophysical Union, Mitglied der European Geophysical Society.

**Forschungsschwerpunkte:** Untersuchungen zur Wechselwirkung Biosphäre/Atmosphäre, Spurengas-Produktion/Emission in Ozeanen, Emissionen aus der Biomasseverbrennung, Studium atmosphärischer Spurenstoffe und ihrer globalen Kreisläufe, Klimaeinfluss von Aerosolteilchen, chemische Vorgänge in der tropischen Atmosphäre.



### Prof. Dr. Dr. h.c. mult. Paul J. Crutzen

Lebenslauf: Geboren am 3. Dezember 1933 in Amsterdam. Tiefbauingenieurexamen Amsterdam (1955), Dr. phil. Meteorologie (1968) und Dr. habil. Univ. Stockholm (1973), Aeronomy Laboratory und National Center for Atmospheric Research (NCAR) in Boulder/Colorado (1974-1977), Direktor am NCAR (1977-1980), Direktor und Wissenschaftliches Mitglied am Max-Planck-Institut für Chemie (seit 1980).

**Wissenschaftliche Preise und Mitgliedschaften (Auswahl):** Tyler Prize for the Environment (1989), Volvo Environment Prize (1991), Deutscher Umweltpreis (1994), Nobelpreis für Chemie (1995), Mitglied des "Global Change" Komitees von DFG/BMBF (1996-1999), Ausländisches Mit-

glied der National Academy of Sciences of the USA, Mitglied der Königlich Schwedischen Akademie der Wissenschaften, Mitglied der Päpstlichen Akademie der Wissenschaften.

Forschungsschwerpunkte: Modellierung der Chemie der Atmosphäre mit folgenden Schwerpunkten: Untersuchung der Halogenchemie und heterogener Prozesse auf Aerosol- und Wolkenteilchen in der marinen Grenzschicht, Berechnung von Photolyseraten unter Berücksichtigung von Wolken, Analysen von HALOE-Satellitendaten (stratosphärische Spurengase), Abbaumechanismen von "Nichtmethan"-Kohlenwasserstoffen und Verteilung von Ozon, Kohlenmonoxid und des Hydroxylradikals, Entwicklung von globalen stratosphärischen und troposphärischen Chemie-Meteorologie-Klima-Modellen und Vergleich der Ergebnisse mit Messungen wichtiger Spurengase.



### Prof. Dr. Albrecht W. Hofmann

Lebenslauf: Geboren am 11. März 1939 in Zeitz. Studium der Geologie und Mineralogie Duke Univ. Durham/USA, Freiburg i.Br., Brown Univ. Providence/USA, Promotion in Geochemie Brown Univ. (1968), Wiss. Assistent Univ. Heidelberg (1968-1970), Postdoctoral Fellow und Scientific Staff Member Carnegie Inst. of Washington (1970-1980), Direktor und Wissenschaftliches Mitglied am Max-Planck-Institut für Chemie (seit 1980), Honorarprofessor Univ. Mainz (seit 1987), Geschäftsführender Direktor des Max-Planck-Instituts für Chemie (1989-1991 und 1998-2000).

**Wissenschaftliche Preise/Ehrungen/Mitgliedschaften (Auswahl):** V.M. Goldschmidt-Medaille der Geochemical Society (1996), Humboldt-Preis des Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche und der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (1996), Fellow of the American Geophysical Union (1994), Chevalier de l'Ordre des Palmes Académiques (1994), Sherman-Fairchild Scholarship at California Inst. of Technology (1995), Gründungsmitglied (seit 1981) der European Union of Geosciences EUG, Präsident der European Association of Geochemistry EAG (1999-2000), Ausländisches Mitglied der National Academy of Sciences of the USA (1999).

**Forschungsschwerpunkte:** Isotopen- und Spurenelementgeochemie, Entwicklung und Differentiation der Erdkruste und des Erdmantels, Geochronologie, Ursprung des ozeanischen Vulkanismus, geochemische Studien verbunden mit geologischen Feldarbeiten.



### Prof. Dr. Günter W. Lugmair

Lebenslauf: Geboren am 5. Februar 1940 in Wels/Österreich. Promotion Wien (1968). Wissenschaftlicher Mitarbeiter am MPI für Chemie (1965-1968), Postdoc Univ. of California/San Diego (1968-1971), Assistant Research Chemist UCSD und Scripps Inst. of Oceanography (1971-1977), Associate Research Chemist UCSD und Scripps Inst. of Oceanography (1977-1984), Research Professor Chemistry UCSD und Scripps Inst. of Oceanography (seit 1984), Direktor und Wissenschaftliches Mitglied am Max-Planck-Institut für Chemie (seit 1996).

**Wissenschaftliche Preise und Mitgliedschaften (Auswahl):** NASA Group Achievement Award-Planetary Materials Curation Team (1983), George P. Merrill Award of the National Academy of Sciences of the USA (1987), Fellow of the Meteoritical Society (1980), Geochemistry Fellow of the Geochemical Society and the European Association of Geochemistry (1997), Mitgliedschaft in mehreren amerikanischen Gesellschaften und in der American Association for the Advancement of Sciences.

Forschungsschwerpunkte: Kosmochemie, Ursprung und Entwicklung des Sonnensystems, Nukleosynthese, Isotopenchronologie, Planetologie.



### Spurenstoffaustausch Biosphäre – Atmosphäre

Stickstoffhaltige atmosphärische Spurengase sind sowohl an der Regulierung des Säuregehalts der Atmosphäre wie auch an der photochemischen Ozonbildung in der unteren Atmosphäre ("Ozon-Smog") beteiligt. Biologische Vorgänge spielen eine wesentliche Rolle bei der Produktion und dem Austausch mit der Atmosphäre. So werden Ammoniak wie auch Stickoxide in Abhängigkeit von der Stickstoffversorgung verschiedener Ökotypen mit der Atmosphäre ausgetauscht.

Viele gas- und partikelförmige Spurenstoffe werden durch Pflanzen und Tiere oder als Folge mikrobiologischer Vorgänge, z.B. in Böden und Ozeanen, in die bodennahe Luftschicht entlassen und aus ihr aufgenommen. Daneben werden Spurenstoffe, welche aus industriellen Emissionen oder deren atmosphärischen Reaktionsprodukten stammen, in die Ökosysteme der Erde eingetragen, wo sie die natürliche Umgebung beeinflussen und verändern. Für die Untersuchung des Spurenstoffaustausches zwischen Biosphäre und Atmosphäre stehen uns eine Reihe unterschiedlicher Untersuchungsmethoden zur Verfügung, die im Feldeinsatz und in geeigneten Laborversuchen eingesetzt und durch modellhafte Berechnungen unterstützt werden.

Eine Gruppe der Spurenstoffe beinhaltet stickstoffhaltige Verbindungen. Da alle lebenden Organismen ihren Stickstoffbedarf für verschiedene Verbindungen decken müssen, wird der für das Leben essentielle Stickstoff ständig zwischen Böden, den Pflanzen und der Tierwelt ausgetauscht. Im Boden selbst stellt sich ein Stickstoffkreislauf ein, bei dem niedrige Organismen (Bakterien und Pilze) organisch gebundenen Stickstoff in anorganische Formen umwandeln. Diese werden von den Pflanzen über die Wurzeln aufgenommen und in organische Bausteine wie Proteine (Aminosäuren) und Erbmaterial (Nukleinsäuren) eingebaut. Pflanzen wiederum dienen den Tieren als Nahrung. Durch tierische Exkremente, verwesende Tiere oder verrottendes Pflanzenmaterial wird der Stickstoff wieder dem Bodensystem zugeführt, womit der Kreislauf in einem natürlichen Ökosystem wieder geschlossen ist. Es gibt aber Störungen für ein solches natürliches System. Insbesondere in den industrialisierten Gegenden übersteigt der Stickstoffeintrag aus der Luft den Stickstoffbedarf von natürlichen und naturnahen Ökosystemen. Die

Systeme reagieren darauf in äußerst vielfältiger Art, z.B. mit einer Verringerung der Artenvielfalt oder mit einer Veränderung der Bodenchemie und Mikrobiologie. Der erhöhte Stickstoffeintrag aus der Luft kann in den mittleren Breiten der nördlichen Hemisphäre im Wesentlichen auf zwei, durch den Menschen verursachte Vorgänge zurückgeführt werden, nämlich

• auf die ungebrochen steigenden Emissionen von Stickoxiden (NO +  $NO_2$ ) aus industriellen Quellen und dem Straßenverkehr und

• auf die Freisetzung von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Stickstoffmonoxid (NO) aus gedüngten, landwirtschaftlich genutzten Böden und Pflanzen.

NO und  $NO_2$  aus beiden Quellen werden in der Atmosphäre zu gasförmiger Salpetersäure (HNO<sub>3</sub>) und Nitrat (NO<sub>3</sub>) umgewandelt, welche dann genauso wie NH<sub>3</sub> durch trockene Ablagerung bzw. Auswaschen durch Regen, Schnee und Tau in die Ökosysteme eingetragen werden.

### Spurengaserzeugende und -verbrauchende Prozesse im Wettbewerb

Durch Pflanzen und Böden werden Stickoxide und Ammoniak nicht nur aufgenommen, sondern durch pflanzenphysiologische und bodenbiologische Vorgänge auch erzeugt und abgegeben. Produzierende und verbrauchende Prozesse stehen dabei stets im Wettbewerb. Chemische und physikalische Gleichgewichte kombiniert mit enzymatischen Vorgängen führen zu einem Austauschvorgang, der einem so genannten Kompensationspunkt unterliegt. Kurz zusammengefasst: Ist die Spurengaskonzentration in der bodennahen Luftschicht größer als die "Kompensationspunkt-Konzentration", so wird das jeweilige Spurengas in das System eingetragen, im gegenteiligen Fall in die Atmosphäre entlassen. Zusätzliche Einflüsse können diese Vorgänge aber noch weiter komplizieren. In Abbildung 1 ist der tageszeitliche Verlauf des NH<sub>3</sub>-Austausches und der NH<sub>3</sub>-Konzentration in der bodennahen Luftschicht über einem niederbayerischen Weizenfeld dargestellt. Trotz einer nur geringen Änderung der atmosphärischen NH<sub>3</sub>-Konzentration wechselt der NH<sub>3</sub>-Austausch über dem Weizenfeld hier sogar seine Austauschrichtung. Wir sehen eine NH<sub>3</sub>-Aufnahme

7

(negative Werte) in der Nacht und eine NH<sub>3</sub>-Abgabe (positive Werte) am Tag. Wir gehen deshalb davon aus, dass das am Kompensationspunkt orientierte Austauschverhalten durch tageszeitlich orientierte biologische Entwicklungen überlagert wird.



Abb. 1.

Austausch von Ammoniak ( $NH_3$ ) zwischen einem Weizenfeld (Manndorf, Niederbayern) und der Atmosphäre im Vergleich mit der atmosphärischen  $NH_3$ -Konzentration.



### Abb. 2

Austausch von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) zwischen verschiedenen Ökosystemen und der Atmosphäre.

### NO-Anteil aus den Böden wächst

In Abbildung 2 ist der Austausch von Stickstoffmonoxid (NO) und Stickstoffdioxid (NO2) über verschiedenen Ökosystemen dargestellt. Alle untersuchten Ökosysteme nehmen generell das Spurengas NO<sub>2</sub> auf, was zeigt, dass es wohl weder eine pflanzenphysiologische noch eine mikrobiologische NO2-Produktion gibt. NO wird dagegen in die bodennahe Luftschicht entlassen. Die Abgabemengen können je nach Ökosystem sehr unterschiedlich sein und zeigen für das untersuchte landwirtschaftliche Ökosystem Weizenfeld-Manndorf einen zusätzlichen Einfluss des Bodenzustandes (Bearbeitung und Düngung). Die höchsten NO-Abgaberaten wurden für das Marschland in Halvergate (England) nach Beweidung durch Rinder (Stickstoffeintrag durch Exkremente) und für das Weizenfeld in Manndorf (Niederbayern) nach der Ernte (Stickstoffeintrag durch Düngung) ermittelt.

NO-Emissionen tragen zur photochemischen Ozonbildung in der unteren Atmosphäre bei ("Ozon-Smog"). Es sei deshalb abschließend darauf hingewiesen, dass zurzeit der Anteil der NO-Emissionen aus den Böden nur 5-20 % der gesamten europäischen Stickoxidemissionen (einschließlich Industrie und Verkehr) ausmacht. Für die nächsten 20-50 Jahre wird ein Rückgang der industriellen und verkehrsbedingten Stickoxidemission angestrebt (vermehrter Einsatz von Katalysatoren). Das wird dazu führen, dass sich dann der relative Anteil der NO-Emission aus Böden auf 30-40% erhöhen wird. Unsere zukünftigen Untersuchungen zielen nicht nur auf die großflächige Bestimmung der NO-Abgaberaten aus Böden, sondern besonders auf Untersuchungen zu den Kontrollmechanismen der mikrobiologischen Vorgänge. Umfassendes Verstehen auf diesem Gebiet wird eine der wesentlichen Voraussetzungen für eine Verminderung der Freisetzung auch aus der Bodennutzung sein.

### Pflanzenphysiologie und Spurengasflüsse

### Die Aufnahme des atmosphärischen Carbonylsulfids durch biologische Senken

Gasförmige Schwefelverbindungen spielen im Klimageschehen unseres Planeten eine wesentliche Rolle. Sie steuern die Wolkenbildung und produzieren kleinste atmosphärische Schwebeteilchen (Aerosole) und beeinflussen damit durch Lichtbrechung und Reflexion den Energiehaushalt unserer Erde. Der Artikel beschreibt den Einfluss der Biosphäre auf die Regulation der atmosphärischen Konzentration dieser Verbindungen und nimmt besonders Bezug auf die Befunde zum Austausch von Carbonylsulfid (COS).

### Die Funktion von Schwefelgasen im Klimageschehen

Gasförmige Schwefelverbindungen spielen im Klimageschehen unseres Planeten in der Troposphäre, wie auch in der Stratosphäre, eine wesentliche Rolle. Allgemein bekannt ist Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>) aus den Berichten über den sauren Regen und das Waldsterben. Das SO<sub>2</sub> hat aber neben dem Vulkanismus auch andere natürliche Quellen, deren global betrachtete Emission insgesamt so groß wie die anthropogene Freisetzung ist. Im Falle der für die Atmosphäre wichtigen, flüchtigen Schwefelverbindungen kann man zwischen zwei Gruppen unterscheiden. Zu einer Gruppe gehört Schwefeldioxid (SO<sub>2</sub>), der anderen Gruppe werden die reduzierten S-Verbindungen zugeordnet. Zur letzteren gehören entsprechend ihrer atmosphärischen Verweilzeit zwei Klassen, (i) die reaktiveren Gase wie Schwefelwasserstoff (H<sub>2</sub>S), Methylmercaptan (CH<sub>3</sub>SH), Dimethylsulfid (CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>, DMS) und Schwefelkohlenstoff (CS<sub>2</sub>) und (ii) die sehr stabile Verbindung Carbonylsulfid oder Carbonoxysulfid (COS oder OCS) mit einer atmosphärischen Verweilzeit von einem Jahr und mehr. Beide Gruppen beeinflussen die Produktion von Aerosolen in der Atmosphäre und damit unser Klima (Abb.3). Alle reduzierten S-Verbindungen außer COS werden schon in der Troposphäre zu SO<sub>2</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> oxidiert und haben damit die gleiche Wirkung auf die Produktion von Aerosolpartikeln (Wolkenkondensationskerne) und Wolken wie das aus Verbrennungsprozessen stammende Schwefeldioxid. Neben der Ansäuerung der Atmosphäre (saurer Regen) haben sie damit über die Energiereflexion durch Aerosolpartikel und Wolken einen wesentlichen Einfluss auf das Energiebudget unseres Planeten. Während  $SO_2$  und  $SO_4^{2-}$ durch nasse und trockene Deposition aus der Troposphäre entfernt werden, wird das unter den flüchtigen reduzierten S-Verbindungen am weitesten verbreitete Carbonylsulfid aufgrund seiner Langlebigkeit bis in die Stratosphäre transportiert, wo es nach Photodissoziation und Photooxidation als eine wesentliche Quelle des Energie streuenden und reflektierenden stratosphärischen Sulfataerosols angesehen wird. Vor diesem Hintergrund ist es verständlich, dass die Quantifizierung der Quellen und Senken der natürlichen Schwefelverbindungen von beträchtlicher Bedeutung ist.

### Die besondere Funktion des COS

Wegen der Langlebigkeit und der Bedeutung für die stratosphärische Aerosolschicht ist der Austausch von COS intensiv untersucht worden. Von grundlegender Bedeutung sind dabei die Befunde, die auf eine relative Konstanz der atmosphärischen Konzentration hinweisen, was letztendlich bedeutet, dass die Gesamtheit der Quellen und Senken sehr ausgewogen sein muss. Eine der wesentlichen Quellen stellen die Ozeane dar, COS wird hier durch photochemische Prozesse aus biogenen Vorläufern gebildet. Als entscheidende Senke wird die terrestrische Vegetation angesehen. Trotz intensiver Forschungen ist es aber offensichtlich bis heute nicht gelungen, alle für das Verständnis des globalen Budget notwendigen Quellen und Senken zu identifizieren Eine Übersicht über die zurzeit diskutierte globale Quellen/ Senken-Verteilung gibt die Tabelle. Es wird deutlich, dass es noch erhebliche Lücken in unserem Kenntnisstand des globalen Budgets geben muss. Falsch beschriebene oder nicht erkannte Quellen und Senken können die Budgetierung schnell umwerfen. Eine der wichtigsten Diskussionen betrifft zurzeit die Rolle der Böden. Sind sie als Quellen oder als Netto-Senken einzustufen? Auch neu erkannte bedeutende Quellen werden diskutiert. Diese kurzen Ausführungen mögen zeigen, dass wir noch erheblichen Lücken im Verständnis der Austauschprozesse dieses wichtigen Spurengases haben. Der Austausch von COS zwischen Biosphäre und Atmosphäre ist deshalb einer unserer Forschungsschwerpunkte.

### Physiologie der COS-Aufnahme: Verdächtige Enzyme

Carbonylsulfid ist ein Analogon zum Kohlendioxid. Es ist deshalb eigentlich nicht verwunderlich, dass Untersuchungen der für die Fixierung von CO2 verantwortlichen pflanzlichen Enzyme Phosphoenolpyruvatcarboxylase (PEP-Co) und Ribulose-1,5-diphosphat-carboxylase (RUBISCO) zeigten, dass diese beiden bei der photosynthetischen Aufnahme von CO<sub>2</sub>-involvierten Enzyme auch COS verbrauchen. Überraschender waren dann aber eine Reihe von Befunden, die zeigten, dass ein weiteres an diesen Reaktionen beteiligtes Enzym, die Carboanhydrase (CA), den Aufnahmeprozess so erheblich beschleunigte, dass der Schluss nahe lag, die CA als das eigentliche Schlüsselenzym für die biologische Aufnahme von COS anzusehen. Dieser Befund war umso wichtiger, als die CA in allen Organismen, die CO<sub>2</sub> austauschen, vorhanden ist. Dieses aus dem CO<sub>2</sub>-Metabolismus wohl bekannte Enzym ist für die Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung zwischen dem in Wasser gelösten CO2 und dem Hydrogencarbonat verantwortlich:

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$$

Die CA ist damit letztendlich für die Verfügbarkeit und den Transport des Kohlendioxids verantwortlich. Deshalb überrascht es nicht, dass dieses Enzym sowohl in unseren roten Blutkörperchen als auch in Bakterien, Algen, Pilzen und höheren Pflanzen zu finden ist.

Erste Untersuchungen zum Metabolismus des in seiner Struktur dem  $CO_2$  sehr ähnlichen COS wurden an Blutzellen von Ratten und an Cyanobakterien in der Literatur beschrieben. Die Ergebnisse zeigten, dass COS direkt durch die Carboanhydrase umgesetzt wird. Demnach wird COS in Gegenwart von Wasser zu H<sub>2</sub>S und CO<sub>2</sub> hydrolysiert:

$$COS + H_2O \leftrightarrow H_2S + CO_2$$

#### Globale Quellen und Senken für Carbonylsulfid;

nach Chin und Davis (a) bzw. nach Andreae und Crutzen (b). Alle Angaben in (Tg COS/Jahr)

| QUELLEN   | a)  | b)   | SENKEN   | a)  | b)  |
|---|---|--|--|---|---|
| Ozeane<br>Böden und Marsche<br>CS <sub>2</sub> - Konversion<br>Biomassenverbrennung<br>Kohleverbrennung<br>Schwefelrückgewinnung<br>Straßenverkehr<br>Vulkane<br><b>Gesamtmenge</b> | 0,32<br>0,27<br>0,34<br>0,14<br>0,036<br>0,002<br>0,009<br>0,02<br>1,14 | 0,15<br><br>0,34<br>0,14<br>+<br>+<br>+<br>+<br>+<br>+<br>0,1<br><b>0,73</b> | Böden<br>Reaktionen mit OH<br>Aufnahme durch Vegetation<br>Reaktionen mit O<br>Photolyse<br><b>Gesamtmenge</b> | 0,13<br>0,43<br>0,015<br>0,029<br><b>0,60</b> | 0,3<br>0,13<br>0,43<br>+<br>+<br>0,045<br>0,9 |

a) Chin M., Davis D.D. (1993), Global sources and sinks of OCS and CS<sub>2</sub> and their distributions. Global Biogeochemical Cycles **7**, 321-337.

b) Andreae M.O., Crutzen, P.J. (1997), Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry. Science 176, 1052-1058. Unsere weiteren Untersuchungen erlaubten die Erweiterung der Carboanhydrase-These auf Grünalgen, höhere Pflanzen und Flechten (Abb. 4). Aufgrund der parallelen Aufnahme von  $CO_2$  und COS und der Verknüpfung beider Aufnahmeprozesse mit der CA-Aktivität kann die häufig beobachtete enge Korrelation zwischen Photosynthese und COS-Aufnahme leicht verstanden werden. Der Gesamtzusammenhang ist in Abbildung 5 dargestellt.

### Enzymatisch gesteuerter Verbrauch von COS durch Böden

Wie oben schon diskutiert, sind Böden in der Vergangenheit immer als Quellen für COS diskutiert worden. Die dabei berücksichtigten Untersuchungen hatten aber praktisch alle einen gemeinsamen systematischen Fehler. Die Austauschmessungen wurden aus technischen Gründen unter Verwendung von COS-freier Luft durchgeführt, was zwangsläufig zu einer Freisetzung des Gases führte. COS wird offensichtlich von einigen Böden produziert. Zu einer Emission führt das aber wohl nicht, weil die potentielle Freisetzung durch einen stärkeren Verbrauch maskiert wird.

Neben Feldexperimenten haben wir deshalb Bodenproben eines Ackers auf ihre Kapazität zur Aufnahme von COS aus der Atmosphäre untersucht. Diese Messungen unter Verwendung von Luft mit natürlicher Konzentration an COS haben klar gezeigt, dass Böden wohl bevorzugt COS aufnehmen und daher als eine starke Senke angesehen werden müssen. Der dabei beobachtete Kompensationspunkt, der angibt, bei welcher Außenkonzentration sich die Abgabe (Produktion) und die Aufnahme (Verbrauch) die Waage halten, liegt bei ca. 50 ppt. Dieser niedrige Wert zeigt, dass der untersuchte Bodentyp niemals COS abgeben wird. Die Aufnahme von COS erfolgt in Abhängigkeit von der physiologischen Aktivität der Bodenorganismen, was sich durch ein klares Temperaturoptimum, wie auch durch die erfolgreiche Hemmung der COS-Hydrolyse bei Einsatz des oben beschriebenen Enzyms Carboanhydrase zeigt (Abb. 6).



### Abb. 3.

Austausch von reduzierten flüchtigen Schwefelverbindungen mit biologischen Quellen und Senken im Ozean und am Boden.







### Abb. 4.

Die Hemmung der Carboanhydrase-Aktivität mit dem spezifischen Hemmstoff EZ (6-ethoxy-2-benzothiazol-2-sulfonamid) führt zur drastischen Verminderung der COS-Hydrolyse bei der Phytoplankton-Spezies Mantoniella squamata. Aktivität nach Zugabe des Hemmstoffes (108 µM EZ, Kreise) im Vergleich zur Kontrolle ohne Hemmstoff (Quadrate).

#### Abb. 5.

Metabolismus der COS-Aufnahme in höheren Pflanzen, Frischwasser-Grünalgen, marinem Phytoplankton und Flechten. Das Enzym Carboanhydrase ist das Schlüsselenzym für die Hydrolyse und damit den Verbrauch des COS-Moleküls. Das dabei entstehende CO<sub>2</sub> kann dann durch die carboxylierenden Enzyme in den Kohlenstoffkreislauf der photosynthetisierenden Organismen eingeschleust werden. H<sub>2</sub>S wird entweder freigesetzt oder im Schwefelhaushalt, z.B. zur Proteinsynthese, eingesetzt.

### Abb. 6.

Hemmung der Aufnahme von COS durch einen Ackerboden unter Einwirkung des für die Carboanhydrase spezifischen Hemmstoffes EZ (6-ethoxy-2-benzothiazol-2-sulfonamid).

### Vegetationsbrände

### Ursachen und Auswirkungen auf Ökosysteme, Atmosphäre und Klima

Neben den Emissionen aus technogener Verbrennung fossiler Energieträger spielen auch die **Emissionen aus Vegetations**bränden und anderer pflanzlicher Biomasse, beispielsweise die Verbrennung landwirtschaftlicher Abfälle oder die Brennholznutzung, eine bedeutende Rolle in biogeochemischen Kreisläufen und für die Zusammensetzung der Atmosphäre. Damit haben sie einen Anteil an der Beeinflussung des globalen Klimas. Das Feuer ist aber auch ein wichtiger, unverzichtbarer Faktor für die Stabilität von Ökosystemen. Das Max-Planck-Institut für Chemie leitet eine Reihe internationaler Vorhaben zur Erforschung der regionalen und globalen Auswirkungen von Vegetationsbränden.

Während der durch das Klimaphänomen El Niño in den Jahren 1997-98 ausgelösten extremen Trockenheit in Südostasien und anderen Teilen der Welt kam es zu sehr großräumigen Rauchbelastungen. Medien und Politik befassten sich aus zwei Gründen mit diesem Phänomen. Zum einen trat eine sehr starke, akute Gefährdung der Gesundheit der lokalen Bevölkerung auf. Zum anderen wurde in der Waldverbrennung eine starke Bedrohung des Bestandes an Tropenwäldern und an Biodiversität gesehen.

Tatsächlich kommt bei der Umwandlung des Tropenwaldes in andere Nutzungssysteme im wesentlichen Feuer zum Einsatz, sowohl bei der traditionellen, aber stark zunehmenden kleinbäuerlichen Brandrodung im Rahmen



des Wanderfeldbaues, als auch bei der großflächigen Umwandlung von Wald in Weideflächen und Plantagen. Zusätzlich zu den Brandrodungsfeuern sind eine Vielzahl von weiteren Vegetationstypen regelmäßig und großflächig dem Feuer ausgesetzt. Dies sind besonders die Baum-, Buschund Grassavannen der Tropen und Subtropen, die weltweit auf einer Fläche von ca. 2,6 Milliarden Hektar (= 26 Millionen  $km^2$ ) vorkommen und die zu einem großen Teil in Intervallen von 1-3 Jahren brennen. Weiterhin findet besonders in den Tropen das Feuer weit verbreitete Anwendung in der Landwirtschaft, insbesondere im Reisanbau (Verbrennung von Reisstroh), und in der Weidewirtschaft.

Die vom Feuer jährlich betroffenen Waldflächen in den nördlichen Industrieländern sind vergleichsweise kleiner. Im Mittelmeerraum brennt es jährlich auf durchschnittlich 600.000 Hektar, in Nordamerika (USA und Kanada) auf ca. 4-7 Millionen Hektar. Im größten zusammenhängenden Waldgebiet der Erde, dem borealen Nadelwald Eurasiens, einschließlich der subarktischen Tundra, im Wesentlichen in der Russischen Föderation gelegen, betragen die jährlichen Brandflächen etwa 10 Millionen Hektar. Zum Vergleich: Die gesamte Waldfläche der Bundesrepublik Deutschland umfasst 10 Millionen Hektar.

### Internationale Messkampagnen

Um zu erforschen, welche Rolle großflächige Waldverbrennungen in biogeochemischen Kreisläufen, der Zusammensetzung der Atmosphäre und damit in klimawirksamen Prozessen spielen, hat das Max-Planck-Institut für Chemie Ende der 80er Jahre eine Arbeitsgruppe "Feuerökologie" in Freiburg eingerichtet. Seitdem wurde eine Reihe internationaler Kampagnen zur Erforschung der Auswirkungen von Vegetationsbränden auf die Umwelt durchgeführt (Abb. 7).

#### Abb. 7.

Großfeuer auf der Waldinsel Bor in der Region Krasnovarsk (Sibirien). Bei der Untersuchung des kontrolliert aeleaten Großwaldbrandes nahmen Wissenschaftler aus acht Nationen teil und untersuchten neben den Emissionen von Spurenaasen und Aerosolen auch die Auswirkungen des Feuers auf das Ökosystem des borealen Waldes. Die Analysen von Emissionen aus diesem Waldbrand zeiaen, dass vergleichsweise mit den Savannenfeuern ein hoher Anteil von chemisch und photochemisch reaktiven Kohlenstoffverbindungen freigesetzt wird.



Abb. 8.

Die Messung von Emissionen bei einem Feuerexperiment im Rahmen der "Southern Africa Fire-Atmosphere Research Initiative" (SAFARI).



### Abb. 9.

Schematische Darstellung von Emission, Umformung und Verbleib einiger Spurengase und Aerosole aus Vegetationsbränden.

Während der Messkampagnen wurden sowohl die Auswirkungen der Feuer auf die Ökosysteme als auch die Emissionen aus diesen Verbrennungsvorgängen erforscht. Die Bestimmung der Verbrennungsprodukte erfolgt dabei sowohl in Bodennähe (Abb. 8), als auch mit Hilfe von Messflugzeugen in verschiedenen Höhen über dem Boden und in größerer Transportentfernung von den Bränden. Damit konnten nicht nur die Menge und die chemische Zusammensetzung der emittierten gasförmigen Produkte (vor allem Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>), Kohlenmonoxid (CO), Ozon (O<sub>3</sub>) und Stickoxide (NO<sub>x</sub>) und der festen Verbindungen (Rauchpartikel) ermittelt werden, sondern auch deren Transport und chemischen Reaktionen innerhalb der Atmosphäre.

Zu den wichtigsten Ergebnissen dieser Messkampagnen zählen:

• Emissionen aus Wald- und Savannenbränden werden über große Entfernungen und sogar zirkumglobal transportiert.

• Vegetationsbrände erzeugen in der Troposphäre eine erhebliche Erhöhung der Ozon-Konzentration und führen regional zeitweise zur Erhöhung des Treibhauseffektes.

• Zusammen mit biogenen, marinen und technogenen Aerosolen reflektieren die aus Vegetationsbränden emittierten Partikel die Einstrahlung von Sonnenenergie auf die Erdoberfläche und führen damit zu einem Abkühlungseffekt der globalen Atmosphäre. • Durch halogenierte Verbindungen (Methylbromid und Methylchlorid), die in hohe Luftschichten aufsteigen, wird das stratosphärische Ozon zerstört. Dadurch erhöht sich die Einstrahlung der gesundheitsgefährdenden UV-B-Strahlung.

• Verbrennung pflanzlicher Biomasse erzeugt "saure" Niederschläge.

Die Auswirkungen von Vegetationsbränden auf biogeochemische Kreisläufe sind komplex und in Hinblick auf Klimawirksamkeit eben nicht unbedingt eindeutig (Abb. 9).

### Die historische, soziale und kulturelle Dimension von Feuer

Um die gegenwärtige und künftige Rolle von Vegetationsbränden in biogeochemischen Kreisläufen und in Hinblick auf Veränderungen der globalen Atmosphäre besser verstehen zu können, bedarf es genauer Kenntnis der historischen und prähistorischen Situation. Traditionelle Anwendung von Feuer spielt unverändert eine wichtige Rolle in der Landnutzung. Weitgehend unklar ist, ob sich der Umfang des Brennens und auch der natürlich entstandenen Feuer (Blitzschlagfeuer) geändert hat. Während der Umfang der Verbrennung von tropischem Regenwald zugenommen hat, haben intensive land- und weidewirtschaftliche Nutzung sowohl in den Industrieländern als auch in den tropischen und subtropischen Trockenwäldern und Savannen eine Verminderung der Brandflächen zur Folge. Um derartige Veränderungen von natürlichen und anthropogenen Feuer-Regimen zu erfassen, widmet sich eine Reihe von Forschungsvorhaben der Arbeitsgruppe Feuerökologie daher auch dem geschichtlichen, kulturellen und sozialen Umfeld des Brennens in verschiedenen Regionen der Welt. Das Max-Planck-Institut für Chemie arbeitet auf diesem Feld daher auch sehr eng mit der Deutschen Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (GTZ) zusammen.

### Globale Erfassung von Vegetationsbränden

Ein langfristig angestrebtes Ziel ist die Ermittlung des weltweiten flächenmäßigen Umfanges der Brände, der dabei verbrannten Vegetation und der daraus resultierenden Emissionen. Denn während die oben genannten Zahlen über Wald- und Buschbrände aus Europa und Nordamerika noch als relativ zuverlässig gelten können, sind die Flächenermittlungen in den übrigen Regionen der Welt bislang eher Schätzungen bzw. Hochrechnungen, die einer genauen Überprüfung bedürfen.

Zuverlässige Informationen über die weltweite räumliche und zeitliche Verteilung von Vegetationsbränden sind nicht nur für die Wissenschaft von Interesse, sondern auch für Anwendung und Politik. Die Feuer- und Rauchkrise in Südostasien 1997 bis 1998 hat gezeigt, dass nationale und internationale politische Entscheidungen oder Maßnahmen der Katastrophenhilfe nicht zielgerichtet und wirksam waren. Der Grund hierfür lag im Mangel an einem weltweiten Informations- und Datensystem, das für Anwender zugänglich ist.

Mit Mitteln des Auswärtigen Amtes der Bundesregierung wurde an der Arbeitsgruppe Feuerökologie daher im Jahr 1998 das Global Fire Monitoring Center am Flughafen Freiburg eingerichtet. Dieses Zentrum unterstützt Wissenschaft, Anwendung und Politik durch ein Informationssystem und eine globale Datenbank. Hier werden täglich die weltweit vorkommenden Vegetationsbrände mit Hilfe von Satelliten-Sensoren registriert, interpretiert und anschließend archiviert. Dieses Monitoring-System, das systematisch ein weltweites Archiv an Feuerdaten aufbaut, ist frei über das Internet verfügbar (www.uni-freiburg.de/ fireglobe). Das System ist weltweit einmalig und von verschiedenen internationalen Organisationen einschließlich der Vereinten Nationen offiziell anerkannt. Mit dieser Einrichtung hat das Max-Planck-Institut für Chemie eine wichtige Lücke für den Wissensund Technologietransfer geschlossen.

### Smogbildung über den Savannen Afrikas

### Atmosphärische Spurenstoffmessungen über dem südlichen Afrika

Bis zum Ende der 70er Jahre wurde angenommen, dass die Luft über der südlichen Hemisphäre unserer Erde sehr sauber sein müsste, weil bis dahin Luftverschmutzung nur als Folge industrieller Aktivitäten verstanden wurde. Dies änderte sich erst, nachdem man auf die Ausmaße und Folgen der Vegetationsbrände in Afrika, Südamerika und Australien aufmerksam wurde. Diese saisonalen Brände emittieren im Grunde dieselben Mischungen an Spurenstoffen, wie wir sie von Großstädten kennen. Entsprechend gibt es gleichartige Photosmogbildung, wie sie in der Nordhemisphäre seit längerem bekannt ist.

Diese Erkenntnis führte zu einer Reihe von groß angelegten Messkampagnen, bei denen nicht nur die Einflüsse der Brände auf die Atmosphäre untersucht wurden, sondern auch ökologische Fragestellungen angegangen wurden, wie die Auswirkungen auf Bodenfruchtbarkeit, nachhaltige Bewirtschaftung und Spurenstoffkreislauf durch die Biosphäre. Für die Atmosphärenwissenschaften brachte vor allem die Messkampagne SAFARI-92 neue Erkenntnisse über die Luftmassenzirkulation über dem südlichen Afrika. Diese kann wie ein gigantischer horizontaler Wirbel beschrieben werden, der von oben durch absinkende Luft aus dem Äquatorbereich und von unten durch aufsteigende Luft vom erwärmten Hochplateau des südlichen afrikanischen Subkontinents gespeist wird. Der Wirbel scheint dynamisch sehr stabil zu sein und sich bis zu mehrere Wochen lang zu halten. Er dreht sich im Gegenuhrzeigersinn und entlässt Luftmassen (aus der 4-5 Uhr-Position) in Richtung südliches Australien und (aus der 9 Uhr-Position) in Richtung Atlantik und Südamerika.

Wir interessieren uns für die Spurenstoffe innerhalb des Luftmassenwirbels, wie reichern sie sich an, welche Wetterwirksamkeit haben sie und wie und wodurch wird der Wirbel wieder aufgebrochen. In den vergangenen Jahren haben wir besonders atmosphärische Konzentrationen von Ozon ( $O_3$ ), Kohlenmonoxid (CO) und Aerosolen, kleinsten Partikeln mit 0,1 bis 3 Mikrometer (= Tausendstel Millimeter) Durchmesser, im Wirbel untersucht. Dass solcher Staub in Schichten in der Atmosphäre über dem südlichen Afrika existiert, zeigt Abbildung 10. Dort sieht man, wie die Staubbelastung aus der Flugzeugperspektive sichtbar ist. Aerosolteilchen werden



Abb. 10.

Der graue Horizont zeigt die starke Staubbelastung der Atmosphäre über dem südlichen Afrika. Die Sonde für die Staubmessung hängt im Außentank des Messflugzeuges. Hier ist es ein Learjet 24 der Water Commission von Südafrika. aus Rückstreumessungen in einem kleinen Hohlraum bestimmt. Das Messgerät dafür hängt in einem der Außentanks eines Flugzeugs, wie in Abbildung 10 zu sehen ist.

Aus den Teilchenzahldichten in Abhängigkeit von der Höhe wird die atmosphärische Trübung abgeleitet. Diese Trübung ist wegen der kurzen Aufenthaltsdauer des Luftstaubes in der Atmosphäre sehr variabel, sowohl räumlich als zeitlich. Als optische Dicke (Optical Depth, OD) bezeichnet man die Gesamttrübung in der vertikalen Luftsäule bei einer gegebenen Wellenlänge, und ihr Wert wird aus dem Logarithmus des Lichtschwächungsverhältnisses bestimmt. Die optische Dicke wird stark durch die Staubbelastung der Atmosphäre beeinflusst, und sie wird entweder direkt aus der Schwächung des Sonnen- oder Sternenlichts gemessen oder mit plausiblen Annahmen aus den Teilchenzahldichten errechnet. Solche OD-Werte zeigen wir in Abbildung 11 für verschiedene Gebiete des südlichen Afrika für Licht bei einer Wellenlänge von 550 Nanometern. Zum Vergleich sind sowohl ältere astronomische Daten für vergleichbare Jahreszeiten als auch neuere eigene Messungen gegen Sonnenlicht (Kapstadt) in der Abbildung dargestellt . Unsere Ergebnisse für Flüge über dem östlichen Hochplateau des südlichen Teil von Afrika, dem Highveld, bestätigen die starke Belastung durch Staub. In der Abbildung werden für den Vergleich Werte für die gesamte Luftsäule herangezogen. Durch Vertikalsondierung (grüner Balken für eigene Messungen über dem südlichen Afrika) mit dem Flugzeug können wir die Lage der verschiedenen Schichten und ihre Belastung erfassen. Die Luftstaubmessungen werden weitergeführt, um die Variationen im Gang der Jahreszeiten zu bestimmen.

> Abb. 11. Optische Dicke als Maß für die





### Häusliche Kleinfeuer als Quellen atmosphärischer Spurenstoffe

### Emissionen aus traditionellen Kochpraktiken im ländlichen Afrika



### Abb. 12.

In der Abbildung ist eine Interviewerin bei der Datenerhebung zu sehen; gleichzeitig bekommt man einen guten Eindruck vom klassischen Dreisteineherd, auf dem traditionellerweise gekocht wird. Die Informationen müssen von lokalen Kräften gesammelt werden, da Sprachbarrieren sonst unüberwindlich sind und auch Ausländern nicht genügend Vertrauen entgegengebracht wird.



### Abb. 13.

Über der Kochstelle wird ein künstlicher. schwach ziehender Kamin aufaebaut. Die Abluft des Kochfeuers wird über Leitungen zu den Messgeräten geführt, die auf einem kleinen Lieferwagen aufgebaut sind. Wir versuchen, den Kochablauf möglichst wenig zu stören.

Durch die Medien sind großflächige Savannenund Waldbrände heute allgemein geläufig. Von diesen spektakulären Savannenfeuer ist bekannt, dass sie zur globalen Luftverschmutzung nennenswert beitragen. Fast vergessen wurden dabei die kleinen "Brände", die zum täglichen Leben notwendig sind. Gemeint sind die kleinen Kochfeuer bei den einzelnen Familien, zum Beispiel im ländlichen Afrika. Die Art und Menge der Abgase dieser Feuer zu bestimmen und mit denen der großen Flächenbrände, die im jährlichen oder im mehrjährlichen Rhythmus auftreten, zu vergleichen, war Zweck mehrerer Messkampagnen.

Um die Emissionen aus den "kleinen Feuern" zu quantifizieren, müssen zum einen die eingesetzte Biomasse und zum anderen die Zusammensetzung der vom Feuer abgegebenen Gase bekannt sein. Für beide Anteile gab es bis jetzt keine Messdaten.

Zur Informationsbeschaffung haben wir folgende Wege eingeschlagen: Wir haben Fragebögen entwickelt, mit deren Hilfe der Brennstoffverbrauch bei den einzelnen Familien ermittelt werden sollte (Abb. 12). Brennstoff kann dabei Holz sein, Ernterückstände, oder unter dem Diktat der Armut, Dung. Nur in geringem Maße kommt bisweilen Gas oder Kerosin hinzu. Der Brennstoff kann gekauft oder gesammelt sein und aus Festholz oder aus dürren Zweigen bestehen. Ernterückstände, wie Maisstängel oder Verschnitt von Kokosnüssen, werden meist nur in wenigen Monaten des Jahres eingesetzt, dann, wenn sie anfallen. Weil unsere Voruntersuchungen zeigten, dass von den Familien selbst gesammeltes Brennholz bisweilen nicht in den offiziellen Statistiken erscheint, haben wir diesem Aspekt besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Wir haben den Verbrauch an Biomasse selber bestimmt: So in Simbabwe entweder jeweils über einen Zeitraum von einem Monat bei bis zu 1000 Familien oder bei zehn ausgewählten Familien verteilt über verschiedene Vegetationsgebiete ein Jahr lang, um jahreszeitliche Schwankungen zu erfassen.

Wurden bislang in Afrika Kochfeuer untersucht, so ging es dabei um Energiegewinnung und möglichst effiziente Brennstoffverwertung, weniger um Emissionen. Diese Emissionen sind aber wichtig, da diese entweder selber oder ihre Folgeprodukte klimawirksam sind (Abb. 13). Der zeitliche Verlauf der Abgabe von ausgewählten Emissionsprodukten eines Kochfeuers ist an einem Beispiel in Abbildung 14 dargestellt. In allen Fällen ist waagrecht die Zeit angegeben. Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) und Kohlenmonoxid (CO) sind die wichtigsten Produkte und ihr Verhältnis zueinander kann für die Charakterisierung des Brandprozesses verwendet werden. Die abgegebene Menge an Stickstoffoxiden wird bei Kochfeuern durch das Brennmaterial bestimmt. Durch Zusammenführung der Daten von Spurenstoffabgabe und Brennstoffverbrauch können die Gesamtemissionen bestimmt werden.

Die Gesamtemissionen aus dem täglichen Kochen sind in der Tabelle mit Spurenstoffabgaben aus anderen Bereichen für das Land Simbabwe verglichen. Für solche Vergleiche müssen Savannenbrände, Verkehr und Industrie, Bodenemissionen und eben das tägliche Kochen herangezogen werden. Es zeigt sich, dass die einzelnen Spurenstoffe individuell für jede Quelle betrachtet werden müssen. Im landesweiten Vergleich kommt den häuslichen Kochfeuern als CO2-Quelle eine vergleichbare Bedeutung zu wie Savannenbränden und der Industrie. Dass Kochfeuer die dominierende CO-Quelle sind, zeigt die vergleichsweise schlechtere Durchlüftung dieser Feuer auf. Für Stickoxidemissionen sind Böden die wichtigsten Quellen. Diese Zuordnung, wie sie hier gegeben ist, ist verständlicherweise nur für Simbabwe gültig. Sie kann in anderen Ländern mit anderen Vegetationszonen und anderen Bodentypen stark abweichen. Insgesamt haben wir gelernt, dass Emissionen aus dem täglichen Kochen nicht vernachlässigt werden können. Betrachtet man den gesamten afrikanischen Raum, dann erreichen sie über das Jahr gerechnet etwa ein Drittel der Quellstärke der großen Vegetationsbrände.

Emissionen aus Hausbrand und aus anderen Quellen in Simbabwe

| Quelle                               | Teragra<br>pro Jah<br>CO <sub>2</sub> | mm Kohle<br>r in<br>CO | CH <sub>4</sub>   | Gigagramm Stickstoff<br>pro Jahr in<br>NO |
|--------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-------------------|---|
| Hausbrand<br>Savannenbrände<br>Böden | 3,8<br>2,0<br>-*)                     | 0,33<br>0,12<br>-      | 0,04<br>0,01<br>- | 6,8<br>8,9<br>22                          |
| Industrie                            | 3,8                                   | 0,001                  | -                 | -   |
| Verkehr                              | 0,8                                   | 0,11                   | -                 | -   |
| Zementproduktion                     | 0,05                                  | -                      | -                 | -   |

Tera =  $10^{12}$ , Giga =  $10^9$ . - \*) Steht im natürlichen Gleichgewicht.



#### Abb. 14.

Der zeitliche Emissionsverlauf der Mischungsverhältnisse von CO<sub>2</sub>, CO und NO in der Abluft eines typischen Kochfeuers wird gezeigt. Außerdem sind die Temperatur T an der Probenahmestelle und die Emissionsverhältnisse  $\Delta$ CO/ $\Delta$ CO<sub>2</sub> und  $\Delta$ NO/ $\Delta$ CO<sub>2</sub> dargestellt. Hier wurde Pinienholz als Brennmaterial eingesetzt. Spurengaskonzentrationen sind rot angegeben; ppm bedeutet ein Teil auf eine Million Teile (hier Luft). Die gestrichelte Linie markiert den Zeitpunkt, bei dem neues Brennholz aufgelegt wurde.



### Die Bedeutung von Computermodellen für die Atmosphärenchemie

Computermodelle spielen bei der Erforschung der Atmosphäre eine wichtige Rolle. Allerdings gibt es noch kein allumfassendes Modell, das fähig wäre, die sehr verschiedenen Zeit- und Raummaßstäbe, die charakteristisch sind für die Chemie der Atmosphäre und die Verteilung ihrer Spezies, zu beschreiben. Aus diesem Grunde wurde eine Reihe von Modellen unterschiedlicher Komplexität in der Behandlung von Transporteffekten oder der Chemie entwickelt.

### Modellierung in der Ozonchemie

Für globale Untersuchungen, die sich z.B. mit der Ozonchemie in der Stratosphäre oder Klimafragen beschäftigen, wurden dreidimensionale, zeitabhängige Modelle erstellt, bei denen das Gewicht entweder auf der Chemie der Stratosphäre oder der Troposphäre liegt. In solchen Modellen werden sowohl die Dynamik als auch die Chemie der Atmosphäre berücksichtigt, doch müssen wegen begrenzter Computerressourcen verschiedene Vereinfachungen (Parametrisierungen) eingeführt werden. Eine Reihe solcher Modelle ist in der Abteilung Atmosphärenchemie entwickelt worden. Sie werden anhand von Messdaten getestet und erlauben, anthropogene Veränderungen des Ozons (positiv in der Troposphäre, negativ in der Stratosphäre) und eine Klimabeeinflussung aufgrund strahlungsaktiver Treibhausgase vorherzusagen. Daten aus den Satellitenexperimenten HALOE/UARS und GOME (siehe Seite 28) dienen der Bestätigung

und Verbesserung der Modelle. Weitere Möglichkeiten sind zonal gemittelte Modelle und Strahlungskonvektionsmodelle.

Andererseits wurden (nulldimensionale) zeitabhängige Kastenmodelle entwickelt, die ausführlich die Chemie der Atmosphäre beschreiben. Dazu werden Hunderte bis Tausende von Reaktionen in der Gasphase, in Wolkentröpfchen und an oder in Aerosolpartikeln berücksichtigt. Die meteorologischen Bedingungen und die (zeitabhängige) Position des Luftpakets sind dabei vorgegeben. Modelle dieser Art erlauben z.B. die Behandlung der Chemie der Halogene in der marinen Grenzschicht, der Oxidation von Kohlenwasserstoffen in der Grenzschicht über dem tropischen Regenwald sowie der schnellen, katalytisch ablaufenden Ozonzerstörung durch Chloratome und -radikale bei sehr tiefen Temperaturen der unteren polaren Stratosphäre im späten Winter und Frühjahr, allgemein bekannt als "Ozonloch".

In unserem Institut wurde MATCH-MPIC, ein globales dreidimensionales (3D)-Modell für die Chemie der Troposphäre und den Transport chemischer Spezies entwickelt. Ein Vergleich der damit modellierten Daten mit Messwerten ist in Abbildung 15 zu sehen. Obwohl das Modell im Großen und Ganzen die mittleren Konzentrationen und die Verteilung von Ozon, wie sie in der Troposphäre beobachtet werden, wiedergibt, zeigt der Vergleich doch auch, dass a) der Zustrom von Ozon aus der Stratosphäre durch das Modell wahrscheinlich überschätzt wird und b) die photochemische Erzeugung am Boden wahrscheinlich unterschätzt wird; dies wiederum deutet darauf hin, dass bestimmte Parametrisierungen in dem Modell überprüft werden müssen. Die Korrekturen sollten zu einem verbessertem Modell und zu einem besserem Verständnis der Prozesse, die die Photochemie in der Troposphäre bestimmen, beitragen.



### Abb. 15.

Ein Vergleich troposphärischer Ozonmischungsverhältnisse, berechnet mit Hilfe des dreidimensionalen Chemie-Transport-Modells MATCH-MPIC. mit Ballonbeobachtungen an 35 weltweit verstreuten Orten. Jeder Punkt zeigt das modellierte Ozonmischungsverhältnis zur selben Jahreszeit und am selben Ort wie die Messung. Punkte auf der diagonalen 1:1-Linie zeigen vollkommene Übereinstimmung an; mehr als die Hälfte der Punkte liegt innerhalb von ±20% zu dieser Linie (angezeigt durch gepunktete Linien). Die fett gedruckte Gerade ist eine lineare



### Abb. 16.

Zeitreihen zonal gemittelter Ozonsäulenwerte in Dobson-Einheiten (D.U.; 100 D.U. entsprechen einer Ozonsäule von 1 Millimeter Dicke bei Standarddruck und -temperatur). Oberer Teil: GOME-Satellitendaten, gewonnen zwischen Februar 1996 und Dezember 1997 (Dr. M. Bittner, Deutsches Fernerkundungsdatenzentrum, DFD). Unterer Teil: Ozonsäulenwerte zweier Jahre, modelliert mit ECHAM-CHEM. In Abbildung 16 wird der Ozongehalt, der mit ECHAM-CHEM, einem allgemeinen Zirkulationsmodell für die Chemie der Troposphäre und der Stratosphäre, ermittelt wurde, mit Satellitendaten verglichen. Dieses Modell reproduziert die wichtigsten Eigenschaften von Ozon und stellt damit ein Werkzeug zur Vorhersage künftiger Entwicklungen der Ozonschicht und ihrer Dynamik in der Stratosphäre dar.

### Modellierung atmosphärischer Halogenchemie in der marinen Grenzschicht

Wir haben das chemische Boxmodell MOCCA (Model Of Chemistry Considering Aerosols) entwickelt. Es beschreibt chemische Reaktionen, die innerhalb eines Luftpaketes ablaufen. Dabei werden sowohl die Gasphase als auch Aerosolteilchen berücksichtigt (Abb. 17). Neben der üblichen Chemie von Methan, Stickoxiden und Ozon enthält das Modell auch einen ausführlichen Reaktionsmechanismus der Halogenchemie.

Die Modelläufe zeigten, dass aus dem Natriumchlorid und -bromid (NaCl, NaBr) des Seesalzes reaktive Gasphasensubstanzen entstehen. Bromatome (Br) katalysieren zusammen mit Bromoxid (BrO) und hypobromiger Säure (HOBr) die Zerstörung von Ozon. Dieser Zyklus ist in Abbildung 18 mit dicken Pfeilen gekennzeichnet. Teilweise wird HOBr auch von den Aerosolteilchen aufgenommen und aktiviert dort ein weiteres Bromidion (rote Pfeile in Abb. 18). Enthält das Seesalzaerosol nicht mehr genug Bromid, so

wird stattdessen Chlorid aktiviert (blaue Pfeile in Abb. 18). Reaktionen der Bromatome mit Formaldehyd (HCHO) oder Alkenen stellen Abbruchreaktionen der Ozonzerstörungszyklen dar (grüne Pfeile in Abb. 18).

Modellrechnungen mit MOCCA wurden für reine und für anthropogen verschmutzte Meeresluft durchgeführt. In beiden Fällen zeigte sich die Halogenchemie (insbesondere die Bromchemie) als signifikant. In der allerneuesten Modellversion wird auch die Chemie des Iods berücksichtigt.

Inzwischen gibt es auch experimentelle Hinweise aus Feldmessungen, die im Einklang mit den modellierten Ergebnissen stehen: Seesalzaerosolteilchen enthalten oftmals geringere Chlorid- und Bromidkonzentrationen als Seewasser. Tageszeitliche Schwankungen von Kohlenwasserstoffen deuten auf Chlorchemie hin. Chlormoleküle sind auch bereits direkt über dem Ozean nachgewiesen worden.

Die Auswirkungen für den Menschen sind nicht so groß wie bei der Chlorchemie, die das stratosphärische Ozonloch verursacht. Außerdem ist die troposphärische Halogenchemie ein überwiegend natürlicher Effekt. Dennoch ist sie von Bedeutung für das Verständnis der in der marinen Grenzschicht ablaufenden Prozesse.



#### Abb. 17.

Schema des Boxmodells MOCCA. Innerhalb des Luftpaketes werden chemische Reaktionen in der Gasphase und in Aerosolteilchen berücksichtigt. Austausch mit anderen Luftmassen und mit der Meeresoberfläche sind in parameterisierter Form enthalten.



### Abb. 18. Übersicht der wichtigsten Halogenreaktionen im MOCCA-Modell.

### Kinetische und photochemische Laboruntersuchungen

### Hypohalogenige Säuren und ihre Rolle für die Ozonzerstörung

Die hypohalogenigen Säuren, HOCl, HOBr und HOI, spielen eine wichtige Rolle in der Chemie unserer Atmosphäre und stellen einen besonderen Schwerpunkt unserer Forschung der letzten Jahre dar. Diese Moleküle absorbieren in der Gasphase Sonnenlicht und sind deswegen photochemisch aktiv. Darüber hinaus können sie auf bzw. in den in der Atmosphäre vorhandenen Aerosolteilchen reagieren. So wird zum Beispiel HOBr in einer Gasphasenreaktion zwischen den besonders reaktiven Wasserstoffperoxyradikalen (HO<sub>2</sub>) und Bromoxidradikalen (BrO) gebildet (Reaktion 1).

$$HO_2 + BrO \rightarrow HOBr + O_2$$
 (1)

Im vorliegenden Beitrag zeigen wir experimentelle Ergebnisse, die die Bedeutung der hypohalogenigen Säuren für die Chemie der Troposphäre und Stratosphäre unterstreichen. Diese Moleküle tragen nämlich zur Ozonzerstörung bei.

Um HOBr und HOI in der Gasphase zu erzeugen, haben wir neue experimentelle Methoden entwickelt. Mittels intensiver Laserlichtpulse von sehr kurzer Dauer wird Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ) in Hydroxylradikale (OH) gespalten (Reaktion 2). Die OH-Radikale bilden rasch mit molekularem Brom oder Jod das gewünschte HOBr oder HOI (Reaktion 3).

 $H_2O_2$  + Laserlicht  $\rightarrow$  2 OH (2) OH + Br<sub>2</sub> (oder I<sub>2</sub>)  $\rightarrow$  HOBr + Br (oder HOI + I) (3)

Einige Millisekunden nach der Erzeugung von HOBr und HOI wird die Lichtabsorption dieser Moleküle gemessen. Die resultierenden Absorptionsspektren sind zusammen mit dem relativen Sonnenintensitätsspektrum in Abbildung 19 dargestellt. Da diese drei Spektren stark überlappen, werden HOBr und HOI innerhalb von 10 Minuten durch das Sonnenlicht zerstört.

HOBr (HOI) + Sonnenlicht  $\rightarrow$  OH + Br (I) (4)



#### Abb. 19.

Die ultraviolett/ sichtbaren Absorptionsspektren von HOBr und HOI und die Abhängigkeit der relativen Intensität des Sonnenlichtes von der Wellenlänge.



#### Abb. 20.

Experimenteller Aufbau zur Messung der Reaktion von HOBr mit wässrigen NaCl/NaBr Lösungen.

Die resultierenden Bruchstücke OH und Br<br/> reagieren mit Ozon zu $\mathrm{HO}_2$ und Br<br/>O zurück,

$$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2 (5)$$
  
Br + O\_3  $\rightarrow$  BrO + O<sub>2</sub> (6)

und schliessen dadurch einen Reaktionszyklus (Reaktionen 1 + 4 + 5 + 6), der Ozon zerstört.

HOBr und HOI können auch mit Seesalzaerosolen in der marinen Grenzschicht reagieren. Solche Reaktionen sind von besonderem Interesse, da sie stabiles Halogen, das als NaCl und NaBr im Meerwasser vorkommt, in elementares Halogen, zum Beispiel in  $Br_2$ , und in BrCl umwandeln können. Deshalb wurden Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die Transfergeschwindigkeit des HOBr von der Gasphase in einen dünnen fließenden Film von NaCl/NaBr an der Innenseite eines Strömungsreaktors zu bestimmen (Abb. 20).

Simultane zeitabhängige Messungen der Konzentrationen von HOBr und der halogenierten Produkte in der Gasphase mit der Methode der Massenspektrometrie zeigten, dass  $Br_2$  das Hauptprodukt der Reaktion zwischen HOBr und angesäuertem Seesalzaerosol ist. Bromchlorid (BrCl) wurde auch gefunden, aber in niedrigeren Konzentrationen (Abb. 21). Der erste Schritt in der Reaktionsfolge ist die Reaktion von HOBr mit gelösten Chloridionen (Cl<sup>-</sup>) und Wasserstoffionen (H<sup>+</sup>) zu Bromchlorid (BrCl), das dann mit Br<sup>-</sup> zu Br<sub>2</sub> reagiert:

$$\begin{array}{l} \text{HOBr}_{(\text{Gas})} + \text{CI} + \text{H}^+ \rightarrow \text{BrCl}_{(\text{gelöst})} + \text{H}_2\text{O} \quad (7) \\ \text{BrCl}_{(\text{gelöst})} + \text{Br} \leftrightarrow \text{Br}_{2(\text{Gas})} + \text{CI}^- \quad (8) \end{array}$$

Das freigesetzte Brom kann in der Atmosphäre das Sonnenlicht absorbieren und zwei Bromatome erzeugen, die mit Ozon reagieren und das BrO-Radikal bilden.

$$Br_2 + Licht \rightarrow 2 Br (9)$$
  
 $Br + O_3 \rightarrow BrO + O_2 (10)$ 

Wie in Reaktion (1) schon gezeigt, kann BrO zum HOBr reduziert werden. Dadurch wird der Reaktionszyklus geschlossen, wobei Ozon katalytisch zerstört wird.

### Erforschung des Mechanismus atmosphärischer Reaktionen im "Kugel"-Reaktor

Die chemische Zusammensetzung der unteren Troposphäre über ländlichen Gegenden wird beträchtlich durch die Emission verschiedener biogener und anthropogener Substanzen bestimmt. Besonders "Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe" (flüchtige organische Verbindungen; Volatile Organic Compounds; VOCs) gelangen von der Biosphäre in die Atmosphäre und unterliegen dort einem photochemischen Abbau, der durch Hydroxylradikale (OH), Nitratradikale (NO<sub>3</sub>) und Ozon (O<sub>3</sub>) ausgelöst wird. In Gegenwart von Stickoxiden aus natürlichen (z.B. Emissionen aus Böden) oder anthropogenen Quellen (z.B. Verbrennungsprozessen) können die hochreaktiven natürlichen VOCs, wie das Isopren und die Terpene, eine bedeutende Rolle in der globalen Klimaänderung spielen. Die Oxidation der VOCs verursacht nicht nur eine Zunahme des Ozons und anderer photochemischer Oxidationsmittel in der Troposphäre, sondern führt auch zur Bildung von lichtstreuenden organischen Aerosolen. Die Aufklärung dieser Prozesse ermöglicht, das Aerosolbildungspotential der VOCs zu ermitteln und deren Einfluss auf zukünftige klimatische Entwicklungen abzuschätzen.



#### Abb. 21.

Massenspektrometrische Signale von Br2 und BrCl während der Reaktion von HOBr mit NaCl und NaBr in der wässrigen Phase.



Abb. 22. Das "Kugel"-Laboratorium.

Untersuchungen solcher Reaktionen können nur sehr schwer in Feldversuchen durchgeführt werden. Zur Simulation der in der Natur ablaufenden Prozesse wurde ein Glasreaktor (die "Kugel") mit einem Volumen von 570 Liter aufgebaut. Wie in Abbildung 22 gezeigt, ist dieser mit einer Reihe von Analyseinstrumenten ausgestattet, die Informationen zur Zusammensetzungen sowohl der Gasphase als auch der gebildeten Aerosolphase geben. Optische (FTIR und UV-VIS Absorption) und chromatographische (GC, GC/MS, HPLC und IC) Methoden werden zur Bestimmung der Reaktionsprodukte eingesetzt. Zur Charakterisierung der gebildeten Aerosole stehen dem Laboratorium verschiedene Verfahren zur Bestimmung der Anzahl und der Größe der Partikel zur Verfügung.

Die meisten Untersuchungen, die bisher in dem Kugelreaktor durchgeführt wurden, befassten sich mit den Reaktionen von Ozon mit Alkenen (z.B. Monoterpenen). Diese Gasphasen-Ozonolyse ist eine wichtige Senke sowohl für Ozon als auch für Alkene. Bei niedrigen OH-Radikalkonzentrationen (im Winter, nachts und unterhalb der Baumkrone) spielen diese Reaktionen eine wichtige Rolle. Grundsätzlich entsteht bei der Addition von Ozon an eine Alken-Doppelbindung ein instabiles fünfgliedriges primäres Ozonid (PO), das in eine Carbonylverbindung und ein so genanntes Criegee-Intermediat (CI\*) zerfällt. Wie in Abbildung 23 dargestellt, kann das Criegee-Intermediat entweder in verschiedene Molekül- oder Radikalfragmente (z.B. OH) zerfallen, oder es wird durch Kollisionen mit Luftmolekülen stabilisiert. In letzterem Fall besitzt es eine ausreichende Lebensdauer, um mit atmosphärischen Spurenstoffen zu reagieren.

Genaue Untersuchungen der Produkte, die aus verschiedenen Alkenen entstehen, haben gezeigt, dass diese Zwischenprodukte vorwiegend mit Wasserdampf reagieren und eine wichtige troposphärische Quelle für Wasserstoffperoxid ( $H_2O_2$ ), organische Hydroperoxide und organische Säuren sind. Das Ziel dieser umfangreichen Studien ist die Aufstellung eines verallgemeinerten Mechanismus für die Reaktionen von Ozon mit Alkenen, der in Computermodellen für die Chemie der Troposphäre benutzt werden kann.

Die Untersuchung der Reaktionen von Ozon mit biogenen Alkenen, typischerweise Monoterpenen, hat eindeutig die Bildung von Aerosolen mit hohen Ausbeuten aufgezeigt. Unsere Erkenntnisse über den Mechanismus der Ozonolyse haben neue Informationen über die Natur dieser sekundären organischen Aerosole ergeben. Eine Reihe von Monoterpenen ( $\alpha$ -Pinen,  $\beta$ -Pinen, Sabinen,  $\Delta^3$ -Caren und Limonen) wurde mit Ozon umgesetzt, und die Partikelbildung wurde mittels eines Kondensationskeimzählers verfolgt. Die resultierenden Partikelzahl/Zeit-Profile sind in Abbildung 24 dargestellt. Nach einer Induktionszeit (Keimbildungszeit) wurde ein sprunghafter Anstieg der Partikelzahl beobachtet, die von der Struktur und Reaktivität der untersuchten Monoter-

pene abhängt. Mit dem Fortschreiten der Partikelbildung geht das Ausmaß der homogenen Keimbildung zurück, und das Wachstum der Partikel durch Kondensation und Koagulation wird begünstigt. Die Analyse der Partikel, die auf Filtern gesammelt wurden, führte zur Identifikation einer Reihe von Mono- und Dicarbonsäuren niedrigen Dampfdrucks. So wurde z.B. die Pinensäure als Produkt der Ozonolyse von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen in der Aerosolphase identifiziert (Abb. 25). Es wird deshalb angenommen, dass insbesondere Dicarbonsäuren ursächlich an der Bildung von Aerosolen beteiligt sind. Die Dampfdrucke dieser Dicarbonsäuren sind kleiner als 10<sup>-8</sup> Torr und damit ausreichend niedrig, um eine Partikelbildung unter troposphärischen Bedingungen zu erklären.

β-Pinen



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, organische Peroxide organische Säuren

Abb. 23.

Mechanismus der Reaktion von Ozon mit Alkenen.



Abb. 25. Bildung von Pinensäure durch die Ozonolyse von αund β-Pinen führt zu Aerosolen.

cis-Pinensäure

Aeroso

Abb. 24. Partikelbildung während der Reaktion von Ozon mit biogenen Monoterpenen.



### GOME - Ozonmessungen per Satellit

Wichtige Prozesse in der Atmosphäre lassen sich nur von Satelliten aus kontinuierlich und weltweit verfolgen. Die Ozonzerstörung über der Antarktis ist dafür ein Beispiel.

Die jährlich wiederkehrenden Meldungen über das "Ozonloch" über der Antarktis und den benachbarten Gebieten sind ein deutliches Zeichen für die allgemeine Besorgnis, die die räumliche und zeitliche Veränderung der lebensschützenden Ozonschicht in der oberen Atmosphäre hervorruft. Bei diesen Veränderungen handelt es sich um globale Prozesse, an denen neben dem Ozon verschiedene Spurenstoffe beteiligt sind. Die permanente und weltweite Messung der Ozonkonzentrationen in Stratosphäre und Troposphäre durch das Global **Ozone Monitoring Experiment** (GOME) erfolgt seit April 1995 von dem Erderkundungssatelliten ERS-2 der Europäischen Weltraumagentur (ESA) aus, der mit einer Ariane 4-Rakete von Kourou (Guayana) aus auf eine sonnensynchrone Umlaufbahn in 780

Kilometer Höhe geschossen wurde. Planung und Realisierung des von unserer Abteilung vorgeschlagenen Experiments hatten fast 10 Jahre in Anspruch genommen.

Grundlage des Experiments ist die Beobachtung des von der Erde rückgestreuten Sonnenlichts, aus dem im Vergleich mit dem einfallenden Sonnenlicht die Absorptionssignale (spektralen Fingerabdrücke) der interessierenden Spurengase ermittelt werden können. Der Satellit trägt vier fest eingestellte Spektrometer, auf die mit einem Schwenkspiegel das rückgestreute Sonnenlicht gelenkt wird. Innerhalb von sechs Sekunden wird eine Fläche von 40 x 960 Quadratkilometern in vier Spektralbereichen zwischen 240 und 790 Nanometern (Bereich von Ultraviolett bis Nahes Infrarot) abgetastet. Innerhalb von drei Tagen kann so die gesamte Erde erfasst werden. Die Messdaten werden von den Bodenstationen der ESA, z.B. in Kiruna (Schweden), empfangen und im Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt in Oberpfaffenhofen weiterverarbeitet.

Abb. 26. Die Spektralbereiche der vier Spektrometer, angezeigt durch unterschiedliche Farben. Obere Linie, reines Sonnenlicht; untere Linie, rückgestreutes Licht.



Abbildung 26 zeigt das einfallende und rückgestreute Sonnenlicht in den vier gemessenen Spektralbereichen. Deutlich ist im rückgestreuten Licht die starke Absorption des Ozons im Ultravioletten (unter 300 Nanometer) zu sehen. Abbildung 27 zeigt die aus dem zweiten Spektralbereich gewonnenen Daten, nämlich die räumliche Verteilung der stratosphärischen Ozonkonzentrationen über der Antarktis während der Bildung des Ozonlochs 1998. Neben Ozon wird durch GOME auch Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) gemessen. Abbildung 28 zeigt die globale troposphärische Verteilung von NO2. Deutlich zu erkennen sind vereinzelte hohe Konzentrationen an NO<sub>2</sub>, verursacht durch anthropogene Aktivitäten auf der Nordhalbkugel. Die Farbtupfer östlich von Südamerika sind durch eine elektromagnetische Störung von GOME (Erdanomalie) verursacht.

Weiter werden mit GOME die Konzentrationen von Sauerstoff  $(O_2)$ , Disauerstoff  $(O_4)$ , Schwefeldioxid  $(SO_2)$ , Formaldehyd  $(CH_2O)$ , Chlordioxid (OClO), Brommonoxid (BrO), Wasserdampf, Aerosolteilchen und die Wolkenbedeckung erfasst.

GOME ist ein wichtiger Schritt in Richtung auf eine langfristige Erkundung der Erdatmosphäre. Für das Jahr 2000 ist der Start des Satelliten ENVISAT angekündigt, der eine Weiterentwicklung von GOME tragen wird. Damit wird zusätzlich im Bereich der infraroten Strahlung die Messung von Methan und Kohlenmonoxid ermöglicht.





### Abb. 27.

Entwicklung des antarktischen Ozonlochs 1998 beobachtet durch GOME. Die Ozonsäulenwerte sind gegeben in Dobson-Einheiten (100 Dobson-Einheiten entsprechen einer Ozonsäule von 1 Millimeter Dicke bei Standarddruck und -temperatur).

a) Juli, Beginn des Sonnenaufgangs in der Antarktis. Der stratosphärische Polarwirbel ist ausgeprägt, aber der Ozongehalt ist im Normalbereich. Weißer Bereich bedeutet: keine Daten aufgrund der andauernden Dunkelheit im polaren Winter.

**b)** August, die Ozonzerstörung im kalten Wirbel ist in vollem Gang, erste Anzeichen einer Abnahme der Ozonsäulendichte werden sichtbar.

c) September, die Ozonzerstörung dauert an, und das Ozonloch hat am 19. bereits sein größtes Ausmaß erreicht. Die Ozonzerstörung ist damit weitgehend beendet.
d) Oktober, das Ozonloch ist weiterhin stabil. Von Norden kommende Strömungen beginnen den Wirbel mit dem Ozonloch zu bedrängen und drücken ihn zusammen.

e) November, noch hält sich der Wirbel über der Antarktis, aber das Ozonloch ist bereits zum Teil wieder aufgefüllt mit Luft aus mittleren Breiten, so dass dort das Ozon abnimmt (z.B. in Australien, Neuseeland, Argentinien, Chile). Die Gefahr für die Menschen aufgrund der UV-B-Strahlung besteht gegen Mittsommer nun auch in der Südhemisphäre.

f) Dezember, nur noch schwache Reste des Ozonlochs sind vorhanden. Die stratosphärische Ozonschicht hat aufgrund der Verdünnung deutlich bis in mittlere Breiten

### Abb. 28.

Identifikation troposphärischer NO<sub>2</sub>-Quellen durch GOME. Es sind deutlich anthropogene Belastungen auf der Nordhalbkugel im Sommer 1995 zu erkennen.

### Optische Messmethoden zum Nachweis atmosphärischer Spurengase

Zur Validierung dreidimensionaler Chemie- und Transportmodelle bedarf es umfangreicher Kenntnisse der räumlichen und zeitlichen Verteilung umweltrelevanter Spurengase in der Atmosphäre. Diese Daten werden mit Hilfe flugzeuggetragener oder erdgebundener Messsysteme gewonnen. Hochempfindliche, selektive und schnell ansprechende Messgeräte sind für solche Studien notwendig. Laserspektroskopische Messverfahren, wie die Absorptionsspektroskopie im mittleren Infrarot mittels abstimmbarer Diodenlaser (TDLAS: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy), bieten sich hier aufgrund ihrer hohen Spezifität, ihrer Empfindlichkeit im nmol/mol Bereich (d.i. ein Mischungsverhältnis von 1:1 Milliarde) und ihrer hohen zeitlichen Auflösung im Sekundenbereich an. Die TDLAS-Technik basiert auf der konventionellen Absorptionsspektroskopie, bei der ein Laser auf eine Absorptionslinie eines Gasmoleküls abge-

stimmt wird. Aus dem Verhältnis der von der Probe mit und ohne Spurengas transmittierten Laserleistung lässt sich dessen Konzentration berechnen. Fast alle für die Chemie der Atmosphäre wichtigen Spurengase haben reich strukturierte Absorptionsspektren im mittleren Infrarot (3 bis 12 Mikrometer), die sich für den spezifischen Nachweis nutzen lassen. Am Max-Planck-Institut für Chemie wurden in den vergangenen Jahren TDLAS-Systeme entwickelt, die in einer Reihe von boden-, schiffs- und flugzeuggestützten Messkampagnen zur quantitativen Messung der Spurengase Kohlenmonoxid (CO), Methan ( $CH_4$ ), Lachgas ( $N_2O$ ), Formaldehyd (HCHO), Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) in der Atmosphäre benutzt wurden. Darüber hinaus wurden spezielle Messgeräte entwickelt, mit denen sich die Verhältnisse stabiler Methanisotope  $({}^{13}CH_4/{}^{12}CH_4 \text{ und } {}^{12}CH_4/{}^{12}CH_3D)$ in atmosphärischen Proben mit

hoher Präzision im Promille-Bereich bestimmen lassen.

Abbildung 29 zeigt Kohlenmonoxid (CO)-Profile gemessen mit der TDLAS-Technik an Bord des niederländischen Forschungsflugzeuges Cessna Citation II. Die grünen Datenpunkte zeigen ein ungestörtes Profil, das am 9. März 1997 über Kiruna (Schweden) aufgenommen wurde. Man erkennt, dass das CO-Mischungsverhältnis an der Tropopause in etwa 9 Kilometer Höhe drastisch abnimmt. Im Gegensatz hierzu zeigen die blauen Punkte ein stark gestörtes Profil, das am 29. Juli 1994 über Hamburg gemessen wurde. Der ungewöhnlich starke Anstieg der CO-Konzentration auf bis zu 150 nmol/mol in der Tropopausenregion bei Höhen um 10 Kilometer ist auf ein starkes Gewitter zurückzuführen, währenddessen verschmutzte Luft aus der planetaren Grenzschicht über Hamburg bis in die Tropopausenregion transportiert wurde.



### Abb. 29.

Kohlenmonoxid (CO)-Profile, gemessen an Bord des niederländischen Forschungsflugzeuges Cessna Citation II. Grüne Punkte: Messung über Kiruna (Schweden) vom 9.3.97; blaue Punkte: Messung über Hamburg vom 29.7.94.

# Luftchemie

### Wissenschaft im Ferienflieger

### CARIBIC - Messungen von Spurengasen mit einem LTU Passagierflugzeug

Verglichen mit der atmosphärischen Grenzschicht nahe der Erdoberfläche gibt es für eine Höhe von ca. 10 Kilometer nur wenige Messdaten über die chemische Zusammensetzung der Atmosphäre und über die dortige Dynamik. In ca. 10 bis 12 Kilometer Höhe treffen zwei Luftschichten mit stark unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung zusammen, die Stratosphäre und die darunter liegende Troposphäre; die Grenzschicht zwischen beiden wird Tropopause genannt. Obwohl diese Region von größter Bedeutung ist, sind unsere Kenntnisse über die hier ablaufenden chemischen und physikalischen Prozesse nur sehr lückenhaft. Dies hat verschiedene Gründe: Zum einen wird diese Region durch chemisch äußerst unterschiedliche Luftmassen beeinflusst, z.B. von "sauberer", jedoch ozonreicher Luft aus der Stratosphäre und von verschmutzter Luft vom Erdboden, die während Gewitter bis in Höhen von über 15 Kilometer transportiert werden kann. Zum anderen ist die ultraviolette Strahlung, der Initiator für die meisten chemischen Reaktionen, deutlich stärker als am Boden, dagegen ist der Einfluss von Wolken, die einen stark reinigenden Effekt haben, deutlich geringer.

Um die Wissenslücke über die Tropopausenregion zu verringern, wurde – neben dem Einsatz von (teuren) Forschungsflugzeugen – ein neuer Weg zur Untersuchung der Atmosphäre eingeschlagen, die Nutzung von Passagierflugzeugen während regulärer Linienflüge. Diese haben eine große Reichweite und erreichen alle wichtigen Regionen der Erde und erlauben damit Messungen auf einer globalen Skala. An die Zuverlässigkeit und Sicherheit der Messapparaturen werden dabei höchste Anforderungen gestellt.

Die weltweit ersten erfolgreichen Messungen von Staubteilchen (Aerosolen) und einer großen Anzahl von Spurengasen an Bord eines Passagierflugzeuges wurden im Rahmen des Forschungsprojekts CARIBIC verwirklicht. CARIBIC wurde durch die Fluggesellschaft LTU International Airways (Düsseldorf) ermöglicht, die eine BOEING 767-ER für atmosphärische Messungen zur Verfügung stellte. Das Projekt wird von unserem Institut koordiniert und die Messungen in Zusammenarbeit mit Wissenschaftlern aus Deutschland (Institut für Meteorologie, Karlsruhe, Institut für Troposphärenforschung, Leipzig), Schweden (Lund Universität) und den Niederlanden (Königlich-Meteorologisches Institut, Utrecht) durchgeführt. Die Messinstrumente und ein Behältersystem zur Sammlung von Luftproben sind zusammen mit der Stromversorgung und einer Computereinheit in einem Luftfrachtcontainer (Abb. 30) untergebracht. Nach Erreichen der Flughöhe werden die Instrumente automatisch eingeschaltet und über ein speziell gefertigtes Einlasssystem am Flugzeugrumpf mit Außenluft versorgt. Gemessen werden Aerosole, Ozon, Kohlenmonoxid, Schwefelhexafluorid und ca. 30 weitere Spurengase.



Abb. 30. Messcontainer beim Verladen in die Boeing 767-ER von LTU.



#### Abb. 31.

(a) Flugroute von Colombo nach München, markiert mit den 11 Probensammlungen während des Fluges.

(b) Profile der Flughöhe von ca. 10 Kilometer, der geographi-

schen Breite von 6° N nach 48° N und der Außentemperatur von -30 bis -60 °C.

(c) Konzentrationen von Kohlenmonoxid (CO), Ozon (O $_{\rm 3})$  und Aerosolen.

(d) Konzentrationen von Methan (CH\_4) und Schwefelhexafluorid (SF\_6) in den 11 Proben.

Ein interessantes Beispiel der CARIBIC-Messungen zeigt ein Flug von Colombo (Sri Lanka) nach München vom Juni 1998 (Abb. 31). Die Flughöhe betrug 10 Kilometer. Entlang der Küste von Indien wurden einige Konvektionszellen durchflogen, sichtbar an den erhöhten Konzentrationen von Aerosolpartikeln. Diese Konvektionen haben relative saubere, wahrscheinlich ozeanische Luft in die obere Troposphäre transportiert. Verschmutzte, bodennahe Luft mit hohen Konzentrationen von Kohlenmonoxid (CO) und Methan (CH<sub>4</sub>) wurde nach etwa halber Flugzeit angetroffen. Im Folgenden wurde stratosphärische Luft durchflogen, erkennbar an den hohen Ozonkonzentrationen und den niedrigeren CO-, CH<sub>4</sub>- und SF<sub>6</sub>-Konzentrationen. Zusätzliche Informationen erhält man durch einen Vergleich verschiedener Spurengase. Die Zunahme von Methan in höheren Breiten ist eine Folge der dort anzutreffenden starken, meist anthropogenen Quellen. Ähnlich die Zunahme von Schwefelhexafluorid  $(SF_6)$ , welches nicht natürlich vorkommt, es ist ein reines Industrieprodukt. Durch das CARIBIC-Projekt werden außerdem auch viele natürlich vorkommende Spurengase, die z.B. vom Ozean abgegeben werden, gemessen.

Seit dem ersten CARIBIC-Flug im November 1997 wurden in den folgenden zwei Jahren weitere 23 Flüge erfolgreich durchgeführt, alle von Deutschland aus zur Südspitze Indiens. Dieses weltweit einmalige Projekt soll weitergeführt werden und in einer nächsten Phase ab dem Jahr 2001 durch neue Messinstrumente erweitert werden. Selbständige Nachwuchsgruppe: Heterogene Chemie und Mikrophysik atmosphärischer Aerosolteilchen (1995-1999)

### Die Rolle von Gebirgen bei der Ozonzerstörung

Neue Erkenntnisse belegen, dass die durch Gebirgsketten in die Stratosphäre ausgesandte Wellenenergie zu erheblichen lokalen Abkühlungen der Luft führen kann, bevor sie durch Dissipation die Luft erwärmt. Dadurch kann eine sehr effiziente Umwandlung des Chlors von reaktionsträgen in ozonzerstörende Spezies stattfinden.

Bereits kurz nach der Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis im Jahre 1985 wurde die Hypothese aufgestellt, dass chemische Reaktionen auf Aerosolteilchen für die Aktivierung des hauptsächlich durch menschliche Einflüsse in die Atmosphäre eingebrachten Chlors verantwortlich sind, das dann die lebenswichtige stratosphärische Ozonschicht angreift. Diese Hypothese wurde seitdem durch zahllose wissenschaftliche Feldbeobachtungen, Laboruntersuchungen und Modellstudien belegt. Die Antarktis erschien zunächst als der einzige ausgezeichnete Platz für diese Vorgänge, da sich nur hier während des Winters hinreichend niedrige Temperaturen einstellen, die die Aerosolteilchen durch Wasseraufnahme und Wachstum zur reaktiven Umsetzung der beteiligten Chlorspezies befähigen. Beunruhigend starke Ozonverluste werden seit Beginn der neunziger Jahre aber auch über der Arktis registriert, trotz ihrer im Vergleich mit der Antarktis höheren Temperaturen.

Während die Antarktis wie eine Insel von einem Ozean umgeben ist und in der winterlichen Atmosphäre eine stabile Zirkulation die Luft auf extrem niedrige Temperaturen abkühlen lässt, ist die Arktis ein Eismeer umgeben von Gebirgsketten, die die Luftzirkulation während des Winters stören, indem sie Energie in Form atmosphärischer Wellenbewegungen einkoppeln. Gebirgsbedingte Wellenbewegungen können große Amplituden erreichen. Abbildung 32 zeigt Messungen an Bord des amerikanischen Höhenforschungsflugzeugs ER-2 westlich der Antarktischen Halbinsel. Die gestrichelte Linie gibt die Flughöhe der ER-2 an, und die durchgezogenen Linien beschreiben die Flächen, auf denen sich einzelne Luftpakete bewegen. Es zeigen sich gebirgsbedingte vertikale Verschiebungen von mehr als 1,5 Kilometer. Dies entspricht Temperaturfluktuationen von etwa 15 °C, da sich die Luft beim Anheben um 100 Meter durch adiabatische Expansion um etwa

1 °C abkühlt. Die erniedrigten Temperaturen können zur Entstehung von polaren stratosphärischen Wolken (Polar Stratospheric Clouds, PSCs) und zur schnellen chemischen Aktivierung von Chlor führen.

Abbildung 33 zeigt stratosphärische Eiswolken über den skandinavischen Alpen im Januar 1995, beobachtet mit einem flugzeuggetragenen Lidar, d.h. einem nach oben ausgerichteten Laser, dessen von den Aerosolteilchen zurückgestreutes Licht man in Bezug auf Teilchenanzahl, -größe und -form analysiert. Solche durch die Gebirgstopographie verursachten Wolken sind seit mehr als hundert Jahren als Perlmutter-Wolken bekannt. Allerdings werden wir erst jetzt auf ihre atmosphärenchemischen Auswirkungen aufmerksam. In einer Zusammenarbeit mit Kollegen des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR) in Oberpfaffenhofen, die die Lidarmessungen durchführten, haben wir die geschichteten Strukturen im Rückstreuverhältnis der Wolke als Partikelstreifen interpretiert und für die Konstruktion von Luftpaket-Trajektorien genutzt, siehe weiße Linie in Abbildung 33a. Dies erlaubt uns in einzigartiger Weise die Konstruktion der gesamten Lebens-



#### Abb. 32.

Querschnitt der durch die Berge der Antarktischen Halbinsel angeregten Schwerewellen, beobachtet am 22. September 1987 an Bord des amerikanischen Höhenforschungsflugzeugs ER-2. geschichte der Wolkenteilchen. Innerhalb der Projektionsebene strömt die Luft etwa von links nach rechts (so genannte quasi-Lagrange'sche Beobachtung). Die Trajektorie offenbart Temperaturfluktuationen von über 13 °C. Das sehr hohe Rückstreuverhältnis bei Kilometer 250 (gelber Fleck) deutet auf die Bildung von Eispartikeln hin und wird von uns zur Kalibrierung der Temperatur entlang der Trajektorie benutzt. Gleichzeitige Depolarisationsmessungen (hier nicht dargestellt) zeigen, dass die Eiswolke direkt von einer Wolke salpetersäurehaltiger Tröpfchen umgeben ist (dunkelgrüne Region bei 0 bis 450 Kilometer). Mikrophysikalische Rechnungen entlang der Trajektorie, gekoppelt mit Rückstreurechnungen für asphärische Teilchen, ergeben eine ausgezeichnete Simulation der beobachteten Verhältnisse (Abb. 33b). Daraus lassen sich direkt die Teilchenoberflächen und dann auch die Reaktionsraten für die Chloraktivierung und anschließende Ozonzerstörung berechnen. Dabei wird offenbar (Abb. 33c), dass trotz der kurzen Lebensdauer der Eisteilchen das komplette Chlor-Inventar der Luft innerhalb weniger Stunden von den reaktionsträgen Reservoirsubstanzen HCl und ClONO<sub>2</sub> in ozonzerstörende, aggressive Formen (Cl<sub>x</sub>) umgewandelt wird. Das aktivierte Chlor benötigt bis zu einigen Wochen, um durch andere chemische Reaktionen

wieder entschärft zu werden und treibt während dieser Zeit die Ozonzerstörung voran. Die kleinräumigen (wenige hundert Kilometer), natürlichen PSCs verhelfen somit zu einer großräumigen (einige tausend Kilometer), durch anthropogenes Chlor bedingten Ozonzerstörung.

Die unmittelbare Nachbarschaft von Eisteilchen und salpetersäurehaltigen Tröpfchen ist ein eigenständiges, sehr interessantes Resultat dieser Analyse. Die thermodynamisch stabile Phase des Salpetersäure/Wasser-Systems ist bei diesen Temperaturen kristallines Salpetersäure-Trihydrat (Nitric Acid Trihydrate, NAT), nicht aber die beobachteten flüssigen Tröpfchen. Die mit dem Lidar beobachteten Teilchen liegen also nicht in der thermodynamisch stabilen Phase vor, offenbar weil sie nicht gefrieren. Andererseits kann die Bildung großer fester Teilchen die Ozonzerstörung erheblich beschleunigen. Anzeichen für die Bildung solcher Teilchen findet man stromabwärts der Eiswolke: nachdem zunächst bei 450 Kilometer Eis und flüssige Partikel durch eine starke Erwärmung fast völlig verdampfen, führt ab 600 Kilometer eine nachfolgende Abkühlung zu einem langsamen Wachstum von kristallinen Partikeln mit starkem Depolarisationssignal. Unsere mikrophysikalischen Rechnungen weisen darauf hin, dass etwa 2% der Eispartikel als Hydratkerne dienen. Dies bedeutet, dass die Bildung von Eis eine wesentliche Voraussetzung für die Entstehung von Hydraten ist. Auch hier wird die tragende Rolle der Gebirgsketten bei der Forcierung der Chloraktivierung und Ozonzerstörung sichtbar.

Abbildung 34 zeigt 190 berechnete Luftpaket-Trajektorien, die im Dezember 1994 in etwa 23 Kilometer Höhe starten und im April 1995 enden (in Zusammenarbeit mit Kollegen des meteorologischen Instituts der FU Berlin und des Naval Research Laboratory, Washington). Bei geeigneten meteorologischen Bedingungen (z.B. starker Jetstream) lösen die Gebirgskämme starke Temperaturfluktuationen entlang der Trajektorien aus, die die Luft unterhalb der Temperatur für Eisbildung abkühlen (rote Punkte in Abb. 34). Das hierbei gebildete Salpetersäure-Trihydrat kann weit stromabwärts transportiert werden (schwarze Punkte) und die Chemie der Stratosphäre über lange Zeiträume beeinflussen, bevor es verdampft.



### Abb. 33.

Lidar-Messungen der DLR/Oberpfaffenhofen während eines Fluges über die Skandinavischen Alpen am 15. Januar 1995. (a) Beobachtetes Rückstreuverhältnis S in

Falschfarbendarstellung. Die nachfolgenden Abbildungen beziehen sich auf die

Trajektorie, die als weiße Kurve dargestellt ist. (b) Schwarze Kurven: berechnetes Rück-

(D) schwarze kurven: berechnetes Ruckstreuverhältnis der einzelnen Teilchenspezies entlang der Trajektorie; rote Kurve: Messung.

(c) Resultate eines chemischen Modells mit Chlor-Reservoirspezies HCl und CIONO<sub>2</sub> und aktiviertem, ozonzerstörendem Chlor Cl<sub>v</sub>.



### Abb. 34.

Trajektorien von Luftpaketen über der Arktis zwischen 1. Dezember 1994 und 31. März 1995 mit kleinskaligen Temperaturfluktuationen durch Wellenbildung über Gebirgszügen. Rote Punkte: gebirgsbedingte Eisbildung mit anschließender Bildung eines Salpetersäure-Hydrats. Schwarze Punkte: Überlebensstrecke von Salpetersäure-Trihydrat-Teilchen vor deren endgültigem Verdampfen.


## Globales Recycling: Wie sich die Erde runderneuert

## Der Ursprung von Hawaiis Vulkanen birgt den Schlüssel zu einem neuen Verständnis unseres Planeten

Die Inseln von Hawaii sind schnellwachsende Riesen: Gewaltige Basalteruptionen fördern hier so viel Lava an die Erdoberfläche. dass die Vulkanschlote innerhalb von einer Million Jahren auf bis zu zehn Kilometer Höhe anwachsen und so auch mehrere tausend Meter hohe Inseln bilden können. Danach erlöschen sie und sinken schließlich unter ihrem eigenen Gewicht immer tiefer in den Meeresboden ein, bis sie wieder unter der Meeresoberfläche "verschwinden".

Dieser Vorgang hat sich in den letzten 70 Millionen Jahren etwa hundertmal wiederholt – allerdings niemals an der gleichen Stelle. So entstand eine etwa 7 000 Kilometer lange Kette geologisch kurzlebiger Vulkane, die von der Insel Hawaii inmitten des Pazifischen Ozeans bis nach Kamtschatka reicht (Abb. 35). Wie entsteht eine solche Vulkankette? Was ist die Wärmequelle, die zur Bildung solcher vulkanischer Schmelzen führt? Und was verrät die chemische Zusammensetzung dieses Glutflusses über Aufbau und Entwicklung des tieferen Erdinneren?

## Wenn Vulkane wandern

Tatsächlich werden vom jüngsten aktiven Vulkan Kilauea aus alle Vulkane entlang der Kette Richtung Kamtschatka fortlaufend älter. Das beweisen geochemische Altersbestimmungen. Die Ursache: Im Erdmantel befindet sich in etwa 100 Kilometer Tiefe ein stationärer "Hotspot", der wie ein Schweißbrenner wirkt. Er erzeugt basaltische Gesteinsschmelzen, die heraufquellen und sich durch die feste Kruste fressen. Diese dünnflüssige Lava eruptiert mitunter in spektakulären Lavafontainen (Abb. 36). Die Vulkane, die dabei vom Meeresgrund emporwachsen, erreichen imposante Höhen und überragen sogar den Mount Everest: Der heute noch aktive Mauna Loa auf Hawaii, der jüngste Vulkan in der Kolonne, ist mit einer Gesamthöhe von etwa zehn Kilometer vom Meeresboden aus – eigentlich – der heute höchste Berg der Erde.

Doch dem Koloss ist geologisch gesehen nur ein kurzes Leben beschieden. Denn die ozeanische Erdkruste schiebt sich unablässig - mit einer Geschwindigkeit von etwa zehn Zentimeter pro Jahr - nach Nordwesten über den Erdmantel und wandert so allmählich aus dem Einfluss des Schweißbrenners heraus, bis der Lava-Nachschub irgendwann ausbleibt. Nach etwa einer Million Jahren wird sich der Vulkan bereits um 100 Kilometer von dem Hotspot entfernt haben. Er wird langsam erkalten und - wie seine



Kette der etwa 100 Vulkane, die sich von der Insel Hawaii im Pazifischen Ozean nach Nordwesten bis zu der Halbinsel Kamtschatka hinziehen. Nur die jüngeren Vulkane bilden noch Inseln; die anderen sind unter die Meeresoberfläche versunken. Die Zahlen oberhalb der Vulkankette geben die Alter in Millionen Jahren an: Je weiter entfernt von der Insel Hawaii, desto älter sind die Vulkane.



Vorgänger – unter der Last seines eigenen Gewichtes und der Kraft der Meeresbrandung zusammenbrechen.

Über dem Hotspot indes wird sich ein neuer Vulkan bilden und bald auch eine neue Insel – und damit eine neue Perle in der pazifischen Vulkankette. Der Verlauf dieser Kette zeigt genau, welchen Weg im Lauf der Jahrmillionen die ozeanische Platte zurückgelegt hat.

## Der Blub aus der Tiefe

Warum aber gibt es im Erdmantel solche "Hotspots"? Heute sieht man ihre Ursache in so genannten Mantel-"Plumes": das sind bis zu 100 Kilometer dicke, zylindrische Säulen von heißem – aber dennoch zunächst nicht geschmolzenem – Mantelgestein. Ähnlich einem Stück Butter in einem mit heißen Wasser gefüllten Kochtopf steigt der zähe Klumpen aus großer Tiefe, vielleicht sogar von der untersten, 2 900 Kilometer tiefen Grenze des Erdmantels zum Erdkern, langsam auf. In etwa 100 Kilometer Tiefe beginnt er durch Druckentlastung zu schmelzen. Die Schmelze trennt sich von dem ver-

bleibenden Gestein und quetscht sich, weil sie eine geringere Dichte hat, in Rissen oder selbstgebahnten Kanälen durch die relativ kalte Erdkruste ("Lithosphäre") weiter nach oben bis zur Erdoberfläche: Ein Vulkan entsteht.

Wegen der enormen Ursprungstiefe der "Plumes" können geochemische Untersuchungen dieser Vulkangesteine Auskunft geben über die Zusammensetzung und Entstehungsgeschichte des sonst für uns völlig unzugänglichen tiefen Erdmantels.

Deshalb arbeiten zahlreiche Geochemiker seit vielen Jahren an den frischesten Boten aus dieser unvorstellbaren Tiefe – den Basalten von Hawaii. Dabei erhärtet sich immer mehr der von unserem Team bereits vor Jahren ausgesprochene Verdacht, dass es sich bei diesen "Plumes" um eine gigantische Recycling-Maschine handelt: Ozeanische Kruste, die an den mittelozeanischen Spreizungsrücken entsteht und an den Rändern der Ozeane in so genannten Subduktionszonen wieder in den Erdmantel zurückversenkt wird, lagert sich an einer Grenzschicht des tiefen Erdmantels ab und steigt nach einigen hundert Millionen Jahren in einem "Plume" wieder nach oben.



### Abb. 36.

Lavafontäne einer Eruption des Vulkans Kilauea auf Hawaii. Die heiße Schmelze bildet sich in 100 km Tiefe, wird in einer etwa 3-4 km tiefen Magmakammer im Bauch des Vulkans zwischengelagert und eruptiert von dort in einer Lavafontäne, die bis zu 700 m hoch werden kann.

## Was Spurenelemente verraten

Für diese These ergaben unsere neuesten Untersuchungen nicht nur neue Belege. Sie erlauben uns sogar, den genauen Gesteinstypus näher zu identifizieren, der im Erdmantel recycelt wurde. Die detektivischen Helfer dabei sind Spurenelemente: Ihre Konzentrationen in den verschiedenen Gesteinstypen der Ozeankruste bilden jeweils eine Art unverwechselbaren geochemischen Fingerabdruck, der bei der Versenkung der Gesteinskruste in den Erdmantel und den darauf folgenden vielfältigen Gesteinsumwandlungen erhalten bleibt. Selbst in einer Schmelze, die sich nach vielleicht einer Milliarde von Jahren wieder aus diesem recycelten Material bildet, sind die ursprünglichen, charakteristischen Spurenelemente noch erkennbar.

Um jedoch die entscheidenden erdgeschichtlichen Botschaften herauslesen und damit den Charakter des Gesteins bestimmen zu können, müssen die Konzentrationen der Spurenelemente vereinfacht und graphisch dargestellt werden (mehr dazu siehe Beitrag "Botschaften aus dem Erdmantel"). Solche normierten Konzentrationsdiagramme mancher Gesteine haben auffällige Zacken, so genannte Anomalien, in ihrem sonst eher glatten Erscheinungsbild. Sie verraten besondere Anreicherungen bestimmter Minerale.

Der tiefere Teil der ozeanischen Kruste etwa besteht aus so genanntem Gabbro, einem Gestein, das aus einer basaltischen Schmelze in der Tiefe erstarrt und meist stark mit dem Mineral Feldspat angereichert ist. Die Feldspatanreicherung verursacht bei vielen Gabbros stark ausgeprägte und für diesen Gesteinstyp charakteristische Spurenelementanomalien – insbesondere eine Anreicherung (positive Anomalie) für das Element Strontium und Verarmungen (negative Anomalien) der Elemente Thorium und Uran (Abb. 37).

Genau diese Anomalien finden wir nun in den Basalten von Mauna Loa wieder, wenn auch in stark abgeschwächter Form. Daraus entwickelte sich der Verdacht, dass ein Teil des Mantel-Plumes, dessen Schmelze auf Mauna Loa eruptiert, aus recyceltem ozeanischen Gabbro besteht. Um diesem Phänomen weiter nachzugehen, untersuchen wir möglichst "primäre" Basaltschmelzen, deren Zusammensetzung noch so ursprünglich ist, wie sie bei ihrer Ankunft aus dem Erdmantel in den Magmakammern tief im Bauch des Vulkans war – also bevor sie durch mannigfache Mischungs- und Kristallisationsprozesse in der Magmakammer chemisch verändert werden.

Reste solcher primärer Schmelzen sind in winzigen Einschlüssen erhalten, die man in dem Mineral Olivin findet. Es ist das Mineral, das bei langsamer Abkühlung einer äußerst heißen basaltischen Schmelze als Erstes kristallisiert. Dabei passieren der Natur öfters kleine "Fehler": Geringe Mengen der Schmelze werden im Inneren des Kristalls eingeschlossen. Diese Schmelzeinschlüsse, die bei der Eruption zu Glas erstarrt sind, kann man unter dem Mikroskop beobachten und mit mikroanalytischen Methoden chemisch analysieren (Abbildung 38 zeigt einen solchen glasigen Schmelzeinschluss in 100facher Vergrößerung). Diese Untersuchungen werden in Zusammenarbeit mit dem russischen Gastwissenschaftler Prof. Alexander Sobolew durchgeführt.



### Abb. 37.

Geochemischer Fingerabdruck des Magmas von Mauna Loa, dem größten Vulkan von Hawaii. Der Fingerabdruck ergibt sich durch die unterschiedlichen Konzentrationen von vielen Spurenelementen (siehe auch den Beitrag "Botschaften aus dem Erdmantel"). Besonderheiten des Mauna Loa Fingerabdrucks sind die relativ hohe Konzentration des Spurenelements Strontium (Sr) und die niedrigen Konzentrationen der Elemente Thorium (Th) und Uran (U). Ähnliche Fingerabdrücke haben sonst nur die Gesteine ("Gabbro") im unteren Teil der Ozeankruste (ca. 3-5 km tief), in denen sich größere Mengen des Minerals Feldspat anhäufen. Ein solcher Gabbro hat vermutlich einen mehrere hundert Millionen Jahre währenden Marsch durch den tiefsten Erdmantel angetreten und tritt heute im "Hot Spot" von Hawaii wieder zu Tage.



### Abb. 38.

Glasig erstarrter Einschluss einer basaltischen Schmelze in einem Kristall aus Olivin (in 100facher Vergrößerung). Solche Schmelzeinschlüsse werden durch den umgebenden Olivin isoliert und können deshalb Aufschluss geben über die ursprüngliche Zusammensetzung der Schmelze, bevor sie durch mannigfache Mischungsprozesse in Magmakammern verfälscht wurde.

Einige seltene Olivin-Einschlüsse von Basalten Mauna Loas zeigen nun in der Tat die geochemische Signatur der recycelten, ehemaligen Ozeankruste in ganz eindeutiger und unmissverständlicher Klarheit. Die positiven Zacken für Strontium (und die negativen für Thorium und Uran) in den Schmelzeinschlüssen sind von denen der gabbroischen Gesteinen der Ozeankruste kaum zu unterscheiden. Diese Schmelzeinschlüsse bestätigen also auf eindrucksvolle Weise die These der recycelten Ozeankruste.

## Hawaii hat viele Mütter

Das Beispiel von Mauna Loa lässt sich in abgewandelter Form auf vielen anderen Vulkaninseln wiederfinden. Die dort auftretenden geochemischen Fingerabdrücke können aber recht unterschiedlich sein. Dies wird vor allem auch durch eine weitere Art geochemischer Fingerabdrücke belegt: den Isotopenverhältnissen. In allen Gesteinen gibt es neben den normalen Spurenelementen auch solche, die radioaktive Isotope enthalten, und die im Laufe der Zeit zu "radiogenen" Isotopen anderer chemischer Elemente zerfallen. So zerfällt Uran-238 zu Blei-206, Kalium-40 zu Argon-40 und Rubidium-87 zu Strontium-87. Aus dem besonders seltenen Isotop Samarium-147 wird Neodym-143. Bei all diesen radioaktiven Elementen sind die Zerfallsgeschwindigkeiten extrem langsam: Es dauert hunderte von Millionen, mitunter sogar Milliarden Jahre, bis die Hälfte der anfangs vorhandenen radioaktiven Isotope dieser Elemente zerfallen ist.

Wie hoch der Anteil der radiogenen, also durch radioaktiven Zerfall der Mutterisotope entstandenen

Tochterisotope ist, ermitteln Geochemiker aus dem Verhältnis des radiogenen zu einem nicht-radiogenen Isotop desselben Elementes – zum Beispiel Strontium-87 zu Strontium-86 oder Neodym-143 zu Neodym-144.

Durch den stetigen radioaktiven Zerfall in der Natur wachsen diese Verhältnisse langsam aber unaufhaltsam in jedem Gestein – abhängig von der Zeit und dem Verhältnis von Mutter- zu Tochterelement (zum Beispiel Rubidium zu Strontium oder Samarium zu Neodym).

Weil nun beispielsweise Rubidium in der kontinentalen Kruste relativ zu Strontium angereichert ist, besitzt diese durch dessen radioaktiven Zerfall auch immer mehr Strontium-87 – und damit hohe Verhältnisse zum nicht-radiogenen Strontium-86. Im Gegensatz weist sie relativ niedrige Verhältnisse von Samarium zu Neodym auf und deshalb auch niedrige Verhältnisse von Neodym-143 zu Neodym-144.

Eine Ozeankruste wiederum besteht aus ganz unterschiedlichen Gesteinen: Basalt, Gabbro, und Sedimente, die von den Kontinenten stammen. Taucht sie in die heiße Schmelze des Erdmantels hinab, führt sie diesem auch isotopisch unterschiedliches Material zu. Dieser Mix lässt sich nun in den zu Tage getretenen Vulkangesteinen der Ozeaninseln von Hawaii nachweisen – durch unterschiedliche isotopische Fingerabdrücke (Abb. 39).



## Abb. 39.

Isotopendiagramm für Basalte von mehreren Vulkanen der Hawaii-Inseln im Vergleich mit Ozeanbodenbasalten des Pazifischen Ozeans. Das Isotop <sup>87</sup>Sr entsteht durch radioaktiven Zerfall von <sup>87</sup>Rb, <sup>143</sup>Nd durch Zerfall von <sup>147</sup>Sm. Die unterschiedlichen Isotopenwerte der verschiedenen Hawaii-Vulkane zeigen, dass ihre Magmen aus einer anderen Mantelregion stammen als die heutige Ozeankruste. Die Ursprungsregion der Hawaiibasalte enthält jedoch alte Ozeankruste mit unterschiedlich hohen Zutaten von altem Sediment.

Einige der Feuerberge, zum Beispiel der Koolau-Vulkan bei Honolulu, haben besonders niedrige Neodym-143 zu Neodym-144-Verhältnisse – ein Hinweis darauf, dass sie wahrscheinlich eine Prise eines ehemaligen Sedimentes enthalten.

All diese Indizien sprechen dafür, dass die Vulkankette Hawaii-Kamtschatka aus einer Schmelze entstand, die sich aus einer heterogen zusammengesetzten ozeanischen Kruste speist, die im unteren Erdmantel recycelt wurde.

Mit Hilfe unserer geochemischen Methoden können wir die einzelnen Zutaten des im Erdmantel entstandenen Magmen-Eintopfes erkennen und deren Herkunft zurückverfolgen. Unsere Analysen helfen, künftig besser zu verstehen, wie sich unsere Erde stetig erneuert – letzten Endes, wie sie überhaupt funktioniert.

## Stichwort: Isotop

Isotope sind verschiedene Varianten eines chemischen Elementes. Ihre Atomkerne besitzen die gleiche Anzahl von Protonen und damit die gleiche Ordnungszahl. Isotope unterscheiden sich jedoch in der Anzahl der Neutronen im Atomkern und damit in ihrer Masse voneinander. Somit können Isotope nur physikalisch, nicht aber chemisch unterschieden werden.

Charakterisiert wird ein Isotop durch die Angabe der Massenzahl seines Kerns am Elementsymbol: zum Beispiel <sup>87</sup>Sr = Strontium-87.

## Botschaften aus dem Erdmantel

Mit Hilfe des Funkenmassenspektrometers lassen sich aus Spurenelementen geologische Prozesse im Erdinneren ablesen

Um Spurenelemente als "Fingerabdrücke" geologischer Prozesse verwenden zu können, muss man sie sehr genau messen. Am Max-Planck-Institut für Chemie wurde dafür in den letzten Jahren ein modernes analytisches Instrument entwickelt: ein Funkenmassenspektrometer mit Multi-Ionenzählung, mit dem sich die Konzentrationen sehr vieler Spurenelemente bis ein Millionstel Promille exakt und mit hohen Messgenauigkeiten bestimmen lassen (siehe Kasten).

Die Erforschung des Erdmantels, einer etwa 2 900 Kilometer dicken Schicht zwischen Kruste und Kern unserer Erde, ist eine wichtige Aufgabe der Geochemie (Abb. 40, 41). Als chemische "Sonden" des Erdmantels eignen sich dazu vor allem vulkanische Gesteine des Ozeanbodens und der Hotspot-Vulkane – zum Beispiel die der Hawaii-Inselkette.

Wichtige Informationen liefern bestimmte Spurenelemente, genauer: ihre Konzentrationen und Konzentrationsverhältnisse zueinander.

Entscheidend sind so genannte lithophile Spurenelemente (Abb. 40), die in der Lithosphäre, das sind die äußeren 100 Kilometer des Erdballs (Erdkruste und oberer Erdmantel), angereichert sind. Sie kommen in diesen vulkanischen Gesteinen in Konzentrationen von weniger als ein Hunderttausendstel vor.

Viele dieser lithophilen Spurenelemente passen mit ihren Ionenradien und Wertigkeiten nicht mit den lithophilen Hauptelementen Silizium, Magnesium, Eisen, Kalzium, Aluminium und Sauerstoff zusammen und können daher auch nicht mit diesen kristallisieren. Man nennt sie daher "inkompatibel".

Gelangt das aus dem Erdmantel stammende Gestein durch thermische Konvektionsströme in die Nähe der Erdoberfläche, beginnen die zunächst festen Silikate wegen der Abnahme des Drucks teilweise zu schmelzen. Dabei geben sie die inkompatiblen Spurenelemente an die Schmelze ab, die später das vulkanische Gestein an der Erdoberfläche bildet. Zu diesen Spurenelementen gehören Rubidium, Barium, Thorium, Uran, Niob, Tantal und Lanthan, deren Konzentrationsverhältnisse sich bei der Schmelze nur geringfügig verändern.

## Warum die Erdkruste so verschieden ist

Um ein Gestein geochemisch zu charakterisieren, muss der Geowissenschaftler die große Anzahl der Spurenelementdaten stark vereinfachen und graphisch übersichtlich darstellen können. Dazu bedient er sich eines Tricks: Er teilt jeden gemessenen Konzentrationswert durch den entsprechenden Wert eines Standardgesteins. Zur Standardisierung werden meist Meteoritendaten oder die aus Meteoriten hergeleitete mittlere chemische Zusammensetzung des Erdmantels verwendet. Denn es gilt als wissenschaftlich gesichert, dass die Erde vor 4,5 Milliarden Jahren aus meteoritischem Material entstand. Dadurch werden die Spurenelementkonzentrationen normiert.

Die Elemente werden hierzu in einer bestimmten Reihenfolge aufgetragen: Üblich ist die Anordnung nach dem Grad der Inkompatibilität (siehe oben). Die Abbildung 43 zeigt ein so genanntes "normiertes Häufigkeits-Diagramm": Dabei werden die Elemente von links nach rechts immer kompatibler. Das Beispiel zeigt die auf den Erdmantel normierten Elementhäufigkeiten von ozeanischer Kruste im Vergleich zur kontinentalen Kruste.

Je inkompatibler die Elemente, desto weiter auseinander liegen ozeanische und kontinentale Kruste. Während in Letzterer hochinkompatible Spurenelemente wie etwa Rubidium um bis zum 60fachen angereichert vorliegen, sind diese Elemente in der ozeanischen Kruste charakteristisch verarmt. Dieses Auseinanderklaffen der Elementhäufigkeit lässt sich dadurch erklären, dass sich die kontinentale Kruste aus einem primitiven Erdmantel entwickelte und dieser Prozess den oberen Erdmantel (Abb. 41) verarmte, der wiederum das Ausgangsgestein der ozeanischen Kruste ist.

## Woher stammen die Ozeaninseln?

Konzentrationsverhältnisse inkompatibler Spurenelemente können ebenfalls Aussagen über geologische Prozesse liefern. Sie charakterisieren nicht nur die Gesteine selbst, sondern auch deren ursprüngliches Ausgangsgestein im Erdmantel. Zum Beispiel kann das Konzentrationsverhältnis der zwei chemisch sehr ähnlichen Elemente Niob (Nb) und Tantal (Ta) Aufschluss darüber liefern, ob und wie ozeanische Erdkruste in den tiefen Erdmantel abgetaucht – subduziert – ist und wie dadurch Hotspots entstehen (siehe auch Beitrag "Globales Recycling: Wie sich die Erde runderneuert").

Mit Hilfe funkenmassenspektrometrischer Untersuchungen wurde erkannt, dass Hotspot-Vulkane verschiedener Ozeaninseln wie Hawaii, Reunion oder Samoa ein geringeres Niob-Tantal-Verhältnis haben als der primitive Erdmantel (Abb. 43). Das bedeutet: Ozeaninseln können somit nicht aus dem primitiven Mantel stammen. Ihr Ausgangsmaterial scheint vielmehr ehemalige ozeanische Kruste zu sein, die in den Erdmantel versenkt wurde.

Ursache des kleinen Unterschieds ist offenbar das Mineral Rutil, das beim Subduktionsprozess Niob weniger stark einbaut als Tantal.

Demnach scheinen in der chemischen und physikalischen Entwicklung der Erde großräumige geologische Prozesse in Erdkruste und Erdmantel eine weitaus wichtigere Rolle zu spielen als bislang angenommen.

#### Abb. 40.

Querschnitt durch die Erde. Die chemischen Elemente des Periodensystems reichern sich in Kruste, Mantel, Kern und Atmosphäre der Erde unterschiedlich an. Man nennt sie daher lithophil (vom griechischen lithos: "Stein" und philein: "lieben"), siderophil (sideros: "Eisen") und atmophil (atmos: "Dunst"). Die fett umrahmten Felder zeigen die Elemente, deren Konzentration mit dem Funkenmassenspektrometer (Abb. 42) gemessen werden kann.





## Abb. 41.

Eine Erdkruste taucht ab. Das Tiefenprofil des Erdinneren zeigt das Absinken - die Subduktion - der ozeanischen Erdkruste in den Erdmantel und deren mutmaßliches Recycling im Erdmantel. Vulkanische Gesteine der Ozeaninseln und der ozeanischen Kruste eignen sich besonders zur Erforschung des Erdmantels.



## Abb. 42.

Den Spurenelementen auf der Spur. Mitarbeiterin Brigitte Stoll am Bedienungspult des Funkenmassenspektrometers bei der Analyse von Gesteinen. Die schematische Darstellung zeigt die Ionisierung der Elemente in einem Funkenplasma. Die Ionen werden entsprechend ihrer Atommasse im Magnetfeld auf unterschiedliche Kreisbahnen gelenkt und mit so genannten Channeltron-Detektoren gezählt.



### Abb. 43.

Die geologische Entwicklung der Erde graphisch vereinfacht. Das "normierte Häufigkeits-Diagramm" oben zeigt, dass kontinentale und ozeanische Kruste sich vor allem in der Zusammensetzuna ihrer inkompatibler Elemente (links) erheblich unterscheiden. In dem unteren "Elementverhältnis-Diagramm" entlarvt das Konzentrationsverhältnis der Spurenelemente Niob (Nb) und Tantal (Ta) gegen die Niob-Konzentration die Herkunft des untersuchten Gesteins. So sind die meisten aemessenen Werte von Ozeaninseln, wie zum Beispiel Hawaii, deutlich niedriaer als der Wert des primitiven Erdmantels, Somit ist dieser als Ausgangsgestein des Hotspot-Vulkanismus auszuschließen - was wiederum für dessen Recycling aus der Ozeankruste spricht (Abb. 41).

## Wie funktioniert das Funkenmassenspektrometer?

Wie alle Massenspektrometer ist dieses Gerät aus den drei Hauptbestandteilen Ionenquelle, Analysator und Ionen-Nachweissystem aufgebaut (Abb. 42).

Ionenquelle: In der Ionenquelle wird eine gepulste Hochfrequenzspannung zwischen zwei etwa sieben Millimeter langen Stiften (Elektroden) angelegt, die aus einer Mischung von etwa 60 Milligramm Gesteinsprobe und 30 Milligramm Graphit bestehen. Dadurch wird ein Plasma erzeugt – ein heißes Gas aus hauptsächlich einfach positiv geladenen Atomen (= Ionen), Elektronen und Neutralteilchen. Die Ionenverteilung in dem Funkenplasma entspricht in etwa der Elementverteilung in den Probenelektroden und ermöglicht somit eine einfache Gesteinsanalyse sehr vieler Elemente (Abb. 40). Die Ionen werden mit einer Hochspannung beschleunigt, ehe sie in den Analysator gelangen.

Analysator: Er besteht aus einem elektrischen Zylinderfeld und einem homogenen Magnetfeld. In dem Magnetfeld werden die Ionen – je nach ihrer Masse – auf verschiedene Kreisbahnen gelenkt. Dies bedeutet, dass Elemente mit großen Massenzahlen – wie zum Beispiel Uran-238 oder Thorium-232 – viel weniger abgelenkt werden als Elemente mit kleinen Massenzahlen wie etwa Aluminium-27. Die Geometrie der Felder ist so gewählt, dass alle Ionen längs einer geraden Ebene fokussiert werden (Abb. 42).

Ionennachweis: Die Fotoplatte, das konventionelle Ionennachweissystem eines Funkenmassenspektrometers, wurde in den letzten Jahren durch ein im Institut entwickeltes, neuartiges Multi-Ionenzählsystem ersetzt. Zwanzig so genannte Channeltron-Detektoren – Elektronenvervielfacher, bei denen jedes Ion eine Lawine von Elektronen auslöst –, nur 1,8 Millimeter breit und sehr empfindlich, werden verwendet, um jedes ankommende Ion zu zählen. Bis zu zwanzig Elemente können dadurch gleichzeitig gemessen werden. Das gewährleistet ein schnelles und modernes analytisches Verfahren, wobei ein PC die Steuerung der verschiedenen elektronischen Komponenten, das Auslesen und die graphische Darstellung der Zählraten sowie die Berechnung der Elementkonzentrationen übernimmt.

## Black Box der Erdgeschichte

Was Krusten und Knollen aus Eisenmangan über urzeitliche Ozeane verraten

Am Boden der Ozeane finden sich häufig Krusten und Knollen aus Eisen- und Manganerz. Das Metall stammt aus dem Meerwasser, das seinen Nachschub aus vulkanischen Quellen und Dämpfen und aus der Zulieferung von Flüssen bezieht.

Die schwarzen Eisenmangankrusten wachsen Schicht um Schicht – aber nur wenige Millimeter pro Jahrmillion (siehe Abb. 44): Manche sind bereits 30 Millionen Jahre alt. Das macht sie für Geochemiker höchst interessant. Denn die Krusten sind steinerne Tonbänder der Erdgeschichte: Das darin enthaltene Spurenelement Blei hat in seinen Isotopenverhältnissen sowohl die Strömungen als auch die Zusammensetzungen der Ozeane vergangener Zeiten aufgezeichnet.



Messbar werden diese erdgeschichtlichen Veränderungen durch den natürlichen radioaktiven Zerfall mancher Elemente. So zerfallen die Uranisotope <sup>238</sup>U und <sup>235</sup>U zu zwei verschiedenen Bleiisotopen, nämlich <sup>206</sup>Pb und <sup>207</sup>Pb (Pb = plumbum ist das chemische Symbol für Blei, siehe auch "Globales Recycling: Wie sich die Erde runderneuert"). Deshalb ändern sich im Laufe der Zeit, je nach Urangehalt, die Anteile der "radiogenen" Isotope <sup>206</sup>Pb und <sup>207</sup>Pb im Vergleich zum normalen, nicht radiogenen <sup>204</sup>Pb. Demzufolge zeigen Isotope aus der Erdkruste (mit hohem Urangehalt) und aus dem Erdmantel (mit niedrigem Urangehalt) unterschiedliche Zusammensetzungen.

Und die Gesteine "färben" ab auf die Meere. So ist das im Atlantikwasser gelöste Blei relativ radiogen: Es stammt von Flüssen aus den alten, uranreichen Kontinenten, die den Atlantischen Ozean umgeben und viel radiogenes Blei produziert haben.

Im Gegensatz dazu enthält der Pazifik weniger radiogenes Blei; denn der Pazifische Ozean ist von jungen Vulkanen umringt. Diese stammen direkt aus dem Erdmantel, und sie enthalten wenig Uran und deshalb auch nur wenig radiogenes <sup>206</sup>Pb und <sup>207</sup>Pb. Die verschiedenen Isotope des Elements Blei liefern also gewissermaßen Fingerabdrücke ihrer Herkunft. Kleine Mengen von Blei werden aus dem Meerwasser in Eisen-Manganknollen und krusten Schicht um Schicht mit eingebaut. Damit wird der isotopische Fingerabdruck des jeweiligen Meerwassers auf die sich ablagernde Schicht übertragen und so im Gestein festgehalten, und so lässt sich die Geschichte der Meere in die Vergangenheit zurückverfolgen.

## Abb. 44.

Querschnitt einer Eisenmangankruste aus der Tiefsee. Solche Krusten wachsen langsam mit einer Geschwindigkeit von einigen Millimetern pro Millionen Jahre. In ihnen ist die Geschichte des Ozeans gespeichert.

## Als sich Amerika in Panama zusammenschloss

Die heutige Meereszirkulation (siehe Abb. 45) wird gesteuert von der Wärme und dem Salzhaushalt der Ozeane. Wichtig dabei ist, dass in Richtung der Pole dem Meer Frischwasser zugeführt wird, während um den Äquator die Verdunstung des Meerwassers dominiert.

Die große Meereszirkulation bestimmt entscheidend das lokale und globale Klima, das "Verhalten" des Meeres und - nicht zu vergessen - der Atmosphäre. Schließlich können auch tektonische Bewegungen die ozeanische Zirkulation beeinflussen, indem sie den Meeresströmungen Wege öffnen oder schließen können. Das zeigt eines der folgenschwersten Ereignisse der letzten zehn Millionen Jahre: Die Entstehung der Landbrücke zwischen Nord- und Südamerika. Die Schließung des panamaischen Tores zwischen Atlantik und Pazifik beendete hier vor drei bis vier Millionen Jahren den Wasseraustausch zwischen Atlantik und Pazifik. Die Folge: Die Salzzirkulation verstärkte sich ebenso wie die "Förderung" des Tiefenwassers im Nordatlantik - das ergaben Modellberechnungen der Meeres- und Luftströmungen

sowie Studien an stabilen Isotopen des Sauerstoffs und Kohlenstoffs aus Sedimenten des Urozeans.

Gleichzeitig veränderten sich nachweisbar die Blei-Zusammensetzungen im pazifischen Ozean: Die intensivere Pumparbeit des Atlantiks brachte letztendlich mehr Atlantikwasser in den Pazifik – über den Umweg der ebenfalls verstärkten zirkumantarktischen Strömung. Nachweisen lässt sich dies durch den seit 10 Millionen Jahren wachsenden Anteil des radiogenen Bleis in den Mangankrusten des Pazifiks.

## Versteinerte Zeugen für Meeresströme

Unsere neuesten Untersuchungen einer Mangankruste aus dem östlichen äquatorialen Atlantik zeigen nun ein besonders differenziertes Bild der Strömungsgeschichte des atlantischen Tiefenwassers während der letzten 13 Millionen Jahre. Der radiogene Anteil des Bleis, gemessen durch das <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb-Verhältnis zeigt ein abwechselndes Abfallen und Ansteigen, mit einem ersten Tiefpunkt vor 8 und einem Zweiten von 3 Millionen Jahren. Seither steigt das Verhältnis wieder an (siehe Abb. 46). Möglicherweise



## Abb. 45.

Das weltweite Umwälzunassystem der Ozeane. Die wichtigste Pumpe dieses Systems liegt im Nordatlantik. Dort sinkt das Oberflächenwasser des Golfstromes, das auf dem Weg nach Norden durch Verdunstung salzhaltiger und deshalb dichter geworden ist, in die Tiefe und beginnt seinen Weg als kalte Tiefenströmung bis in den Nordpazifik.





## Abb. 46.

Veränderung der Bleiisotope, bezeichnet als <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, mit dem Alter in einer Eisenmangankruste aus dem östlich äquatorialen Atlantik. <sup>206</sup>Pb (ausgesprochen "Blei-206") wird durch radioaktiven Zerfall von Uran-238 produziert. <sup>204</sup>Pb ("Blei-204") ist "normales" Blei, das nicht durch radioaktiven Zerfalls produziert wird.

#### Abb. 47.

<sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb aufgetragen gegen <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb in derselben Mangankruste wie in Abb. 46. <sup>207</sup>Pb (ausgesprochen "Blei-207") wird durch radioaktiven Zerfall von Uran-235 produziert. Die Zahlenwerte in dem Diagramm sind die Alterswerte der jeweiligen Schicht innerhalb der Kruste (beginnend mit 12,5 Millionen Jahren rechts oben bis zur Jetztzeit, null Millionen Jahre rechts unten).

ist dieses zyklische Auf und Ab durch strömungsbedingtes Mischen von Wassermassen zu erklären, die aus dem Norden stammen und radiogenes Blei enthalten, mit solchen, die aus dem Süden stammen und weniger radiogenes Blei enthalten.

Ein Blick auf Abbildung 47 zeigt jedoch ein wesentlich komplizierteres Bild. Durch Verfeinerung der Messgenauigkeit der <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb -Verhältnisse, die über den gesamten Zeitraum von 13 Millionen Jahren nur zwischen den Werten 15,69 und 15,72 schwankten, können wir den Mischungsprozess unterschiedlicher Wassermassen wesentlich genauer verfolgen. Auf diesem Diagramm liegen unterschiedliche Mischungen von zwei Wassermassen immer auf einer geraden Linie. Eine solche gerade Linie bilden die Bleiisotope in dem Zeitraum zwischen 12,5 und 6,5 Millionen Jahren. Die beiden sich mischenden Wassermassen stammen zum einen aus dem östlichen Nordatlantik zwischen Grönland und Norwegen und zum anderen aus dem Südatlantik oder dem Mittelmeer. Danach kommt eine neue Wassermasse ins Spiel, vermutlich ebenfalls aus dem Süden, die das <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb - Verhältnis zunehmend verringert und zwar bis zum Beginn der Eiszeiten vor etwa

3 bis 4 Millionen Jahren. Danach tritt eine vierte Wassermasse auf, dieses Mal aus dem Labrador Meer, und verstärkt ihren Einfluss kontinuierlich bis zum heutigen Tage.

Noch sind die hier gewonnenen Erkenntnisse über die Entwicklung der Weltmeere unsicher. Eisenmangankrusten haben – wie ein Tonband – die Meeresgeschichte aufgezeichnet: In ihrer charakteristischen Zusammensetzung von Isotopen haben sie deren unterschiedliche Quellen zu jedem Zeitpunkt in den letzten 15 Millionen Jahren unauslöschlich gespeichert. Wir müssen aber noch viele solcher Tonbänder aus verschiedenen Regionen und Meerestiefen abhören, bis wir diese Geschichte vollständig rekonstruieren können.

## Basalte übers Internet

# GEOROC: Die neue geochemische Gesteinsdatenbank ist von jedem Punkt der Welt aus erreichbar

Geowissenschaftler produzieren, wie andere Forscher auch, in immer kürzerer Zeit immer mehr Daten und Zahlen. Um die wachsende Faktenflut erfassen, miteinander vergleichen und auswerten zu können, hat das Max-Planck-Institut für Chemie eine geochemische Gesteinsdatenbank aufgebaut, in der Tausende von chemischen Analysen von Gesteinen aus aller Welt zusammengestellt und auf elektronischen Abruf verfügbar sind.

Die Auswertung eines kontinuierlich anwachsenden Literaturvolumens ist ein zentrales Problem zahlreicher Fragestellungen innerhalb der Geowissenschaften. Wie hilft sich zum Beispiel ein Geochemiker, der Isotopenhäufigkeiten in Hawaii-Basalten untersucht und neue eigene Messungen vergleichen möchte mit älteren Daten (siehe Abb. 39), die zu unterschiedlichen Zeiten mit verschiedenen Methoden bestimmt wurden und in verschiedenen wissenschaftlichen Zeitschriften publiziert sind? Er benutzt GEOROC, die geochemische Gesteinsdatenbank des Max-Planck-Institutes für Chemie, und erspart sich dadurch mühseliges Suchen. Sozusagen auf Knopfdruck erhält er eine Auswahl von Datensätzen entsprechend den von ihm genannten Kriterien. Eine Datenbank dieses Umfanges ist bislang einzigartig im geowissenschaftlichen Bereich.

## Wie funktioniert eine Datenbank?

Eine Datenbank ist eine Sammlung von Informationen aus verschiedenen Datenquellen. Sie besteht immer aus zwei Teilen: der Datenbasis, in der die Daten gespeichert werden, und einem Datenbank Management System, das die gespeicherten Daten verwaltet und gezielte Veränderungen der Datenbank und der darin enthaltenen Daten ermöglicht – etwa durch Eingabe, Auswahl oder Berechnungen. Zur Datenspeicherung dienen Tabellen, die in einer "relationalen" Datenbank zusammengestellt sind. Das bedeutet, dass die Daten auf mehrere Tabellen verteilt sind, die über verschiedene, feste Beziehungen ("relational") miteinander verbunden sind. Damit lässt sich jede Information speichern und in jeder erdenklichen Form und Kombination wieder abrufen (Abb. 48).

## Wie erfolgt der Zugriff?

Der Zugriff auf die Datenbank kann von jedem Punkt der Erde über das Internet erfolgen. Ein Web-Interface verbindet den Internet-Browser mit der Datenbank. In einer Abfolge von Web-Seiten kann der Nutzer Kriterien für die Datenselektion setzen. Das Ergebnis der Auswahl kann zur weiteren Bearbeitung auf den eigenen Rechner gespeichert werden.





## Abb. 49.

Konzentration des Spurenelements Thorium (Th, gemessen in ppm = parts per million) aufgetragen gegen die Konzentration von Magnesiumoxid (MgO, gemessen in Gewichtsprozent) in Basalten von verschiedenen Ozeaninseln. Insgesamt sind hier Daten von über 500 Gesteinsproben aus 50 Publikationen zusammengestellt.

## Was kann man mit GEOROC machen?

Mit Hilfe der Datenbank GEOROC kann der Wissenschaftler

• Daten vergleichen, etwa die chemische Zusammensetzung junger Basalte, die durch Eruption heute aktiver Vulkane entstanden sind (wie der Kilauea auf Hawaii), mit der sehr alter Basalte, die vor mehreren Milliarden Jahren gebildet wurden (solche alten Basalte findet man z.B. in Südafrika);

• Berechnungen durchführen, zum Beispiel die durchschnittliche Zusammensetzung von Gesteinen bestimmter Regionen ermitteln;

• Diagramme erstellen, mit deren Hilfe etwa Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung von Basalten verschiedener Ozeaninseln erkannt werden können, zum Beispiel sind die Basalte von Hawaii bei gleichem Magnesiumoxid-Gehalt Thorium-ärmer als die Basalte der Azoren (Abb. 49).

## Welche Daten sind abrufbar?

GEOROC umfasst die publizierten chemischen Analysen von Gesteinen und Mineralen sowie verschiedene zur Bewertung dieser Analysen notwendige zusätzliche Angaben:

- Fundort der Proben
- Gesteinstyp und Alter
- Messmethode, zum Beispiel Massenspektrometrie oder Röntgenfluoreszenz
- Genauigkeit der Messung

Jeder Datensatz ist eindeutig mit der ursprünglichen Literaturquelle verbunden, damit der Nutzer feststellen kann, wer die Messung gemacht hat und wo die Daten publiziert sind.

Vorerst stehen ozeanische Vulkangesteine im Mittelpunkt der Datenbank, später werden auch andere Gesteine der Erde berücksichtigt werden.

## http://georoc.mpch-mainz.gwdg.de

## **Gruppe Hochdruck-Mineralphysik** Diamant – Ein Fenster zum Erdinnern

## Eine "kleine" Apparatur simuliert Drücke und Temperaturen wie im tiefsten Erdinnern

0

1000

Die Erde besteht im Wesentlichen aus einer silikatischen Hülle, die einen aus Eisen bestehenden Erdkern umgibt. Dieser Schalenaufbau und auch die chemische Zusammensetzung leiten sich aus Erkenntnissen der Kosmochemie, den astronomischen Daten der Erde und der Seismik ab (s. Abb. 50). Die Erde ist kein ruhiger, starrer Körper, sondern ist ständig in Bewegung. Aus Beobachtungen an der Erdkruste wie der Kontinentalverschiebungen, der Ausbreitung der Seeböden und dem Abtauchen von Platten unter die Kontinente, kann man auf großräumige Umwälzungen (Konvektion) im Erdmantel schließen. Der physikalische Grund für diese Konvektion liegt in der Produktion von Wärme im Erdmantel und im Kern, aber der beobachtete Wärmefluss lässt sich durch die Wärmeleitung zur Erdoberfläche alleine nicht erklären. Konvek-Tiefe tionsströme müssen auch im in km Erdkern angenommen werden, da nur so das Magnetfeld der Erde erklärt werden kann. Ein Verständnis dieser Bewegungen setzt die Kenntnis der Temperaturverteilung in der Erde voraus und dies ist das zentrale Forschungsthema der Gruppe Hochdruck-Mineralphysik.

Der Erdkern ab einer Tiefe von 2900 km bis zum Erdmittelpunkt (6300 km) besteht zu mindestens 90% aus Eisen. Die Erforschung der physikalischen Eigenschaften des Erdkerns ist nicht nur Grundlage zum Verständnis der Ursache des Magnetfelds der Erde. Aus der Schmelztemperatur des Kernmaterials lässt sich die Temperatur im Erdinnern ableiten, eine der bisher am wenigsten bekannten geophysikalischen Größen: Auf Grund seismischer Messungen weiß man, dass der äußere Teil

> Abb. 50. Schalenaufbau der Erde, im Wesentlichen abaeleitet aus den Änderungen der seismischen Wellengeschwindigkeiten.

des Kerns flüssig und der innere Teil fest ist. Dies bedeutet, dass die Temperatur an der Grenze zwischen innerem und äußerem Kern der Schmelztemperatur des Kernmaterials entspricht. Der Druck an dieser Stelle errechnet sich relativ genau aus astronomischen Daten und der Gravitationskonstante und beträgt ca. 3,3 Millionen Atmosphären. Für die Ermittlung der Temperatur im Erdinnern ist somit die Messung der Schmelztemperatur von Eisen bei diesem hohen Druck erforderlich.





## Abb. 51.

Schematischer Querschnitt einer Diamantstempel-Apparatur mit Strahl eines Infrarotlasers zum Beheizen der Probe und Strahl eines Argonionenlasers zur Anregung eines Rubinsplitters für spektroskopische Druckmessungen.



Abb. 52. Laserbeheizte Metallscheibe in der Diamanthochdruckzelle im Durchlicht.

## Drücke von 4 Millionen Atmosphären und Temperaturen von über 4000 Grad

Zur Erzeugung sehr hoher Drücke im Labor dienen seit über 30 Jahren Diamantstempel-Apparaturen. Im Wesentlichen werden hier die zu untersuchenden Proben durch zwei Stempel mit brilliantähnlichem Schliff komprimiert. Bedingt durch die extrem hohe Härte von Diamant und die kleinen Druckflächen können Drücke von über 4 Millionen Atmosphären erzeugt werden. Dies ist mehr als der Druck im Erdzentrum (ca. 3,6 Millionen Atmosphären). Durch die hohe Lichtdurchlässigkeit von Diamant können dabei optische Untersuchungen in einem großen Spektralbereich durchgeführt werden.

Eine schwierigere Aufgabe ist die gleichzeitige Erzeugung von Druck und Temperatur, da sich Diamant oberhalb von ca. 1000 °C in Graphit umwandelt. Temperaturen von mehreren Tausend Grad, wie sie im Erdinnern herrschen, können nur durch direktes Beheizen der Proben mit leistungsstarken Infrarotlasern erzeugt werden. Im Mainzer Hochdrucklabor wurde diese ca. 10 Jahre alte Technik so weit entwickelt, dass damit zum ersten Mal Drücke und Temperaturen des Erdkerns erzeugt werden konnten (2 Millionen Atmosphären und über 4000 °C). Zu dieser Entwicklung gehört auch die genaue Messung der Temperatur. Das emittierte Licht der extrem kleinen Proben wird hierbei spektrometrisch vermessen und die Temperatur aus dem Planck'schen Strahlungsgesetz abgeleitet. Der Schmelzprozess kann dabei direkt beobachtet werden. Die Versuchsanordnung ist schematisch in Abbildung 51 dargestellt.

Die Probe befindet sich zwischen zwei Diamantstempeln in einer Druckkammer, die aus einem durchbohrten Metallscheibchen hergestellt wurde. Das Druckmedium, in dem sich die Probe befindet, muss weich und lichtdurchläßig sein und sollte die beheizte Probe thermisch von den extrem gut leitenden Diamantstempeln isolieren. Edelgase (z. B. Argon) sind hierfür besonders gut geeignet. Diese werden unter Druck in die Probenkammer eingefüllt. Der Druck wird über die Fluoreszenz-Spektrallinie, die mit einem zweiten Laser angeregt wird, gemessen. Abbildung 52 zeigt eine laserbeheizte Probe in der Diamant-Hochdruckzelle im Durchlicht. Der Laserstrahl ist defokussiert, um Temperaturgradienten möglichst klein zu halten.

## Grenzschicht Erdkern – Erdmantel

Die Messungen ergaben die Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur von Eisen bis zu einem Druck von ca. 2 Millionen Atmosphären. Aus dieser Abhängigkeit errechnet sich eine Temperatur an der Grenze zum inneren Erdkern zwischen 4 500 und 5 000 °C und im Erdzentrum von ca. 5 000 °C.

Ebenso wie der äußere Erdkern unterliegt der Erdmantel der Konvektion. Nun wissen wir aus der Seismik, dass der Erdmantel fest ist, da er fähig ist, akustische Scherwellen zu transportieren. Festes Gestein allerdings lässt sich, wie in der Geologie beobachtet, bei hoher Temperatur und hohem Druck über geologische Zeiträume hinweg relativ leicht verformen. Aus der Gesteinsmechanik wissen wir, dass diese Verformungen umso einfacher möglich sind, je höher die Temperatur ist, und je geringer der Unterschied zwischen der Temperatur des Materials und seiner Schmelztemperatur ist. Für das Verständnis dieser Gesteinsverformungen ist daher die Kenntnis der Schmelztemperatur wichtig. Wir haben eine Methode zur Beheizung von Mineralien in Diamant-Hochdruckapparaturen durch CO<sub>2</sub>-Laser entwickelt. Erste Messungen der Schmelztemperaturen der Hauptmineralien des unteren Erdmantels, Mg-Fe-Si-Perowskit, Magnesiowüstit (Mg,Fe)O und Ca-Si-Perowskit, ergaben Wer-

**TEMPERATUR** (°C) 1500 Oberer Unterer Erdmantel 660 0.24 **DRUCK (Millionen Atmosphären)** te weit oberhalb der Manteltemperatur, die sich aus bekannten Phasenumwandlungen ableitet. Aus diesen Ergebnissen wurde eine starke Zunahme der Viskosität mit der Erdtiefe vorausgesagt, was eine Konvektion erschwert. Neueste Messungen an realistischen Gesteinszusammensetzungen jedoch ergaben im Gegensatz zu bisherigen Annahmen niedrigere Werte der Viskosität. An der Kern-Mantelgrenze liegt somit die Schmelztemperatur des Gesteins nahe an der Temperatur des Erdkerns. Der Temperaturverlauf im Erdinnern und die entsprechenden Schmelztemperaturen sind schematisch in Abbildung 53 dargestellt.

4600

3700

Silikat-

Schmelzkurve

Eisen

Schmelzkurv

Äußeren

2890

1.3

ERDTIEFE (km)

Innere

6370

3.6

Kern

5148

3.3

Diese Ergebnisse haben mehrere wichtige Folgerungen: Der untere Erdmantel war mit hoher Wahrscheinlichkeit auch in der frühen Erdgeschichte fest, mit Ausnahme einer dünneren Zone an der Kern-Mantel Grenze. Nur durch eine Kollision der Erde mit sehr großen Körpern hätte er kurz-

fristig aufgeschmolzen werden können. Chemische Differentiation durch partielles Aufschmelzen war somit nur im oberen Teil des Mantels und an der Kern-Mantel Grenze möglich. Die Viskosität, die sich durch Skalierung mit dem Verhältnis der Temperatur zur Schmelztemperatur errechnen lässt, nimmt mit der Tiefe im unteren Erdmantel sehr wahrscheinlich nur geringfügig zu. Dies hat wichtige Folgen in geodynamischen Konvektionsmodellen. Die aus der Seismik abgeleiteten heterogenen Eigenschaften der Grenzschicht zwischen Kern und Mantel sind mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Folge von partiellen Schmelzerscheinungen.

Abb. 53.

7unghme der Temperatur mit der Erdtiefe im Veraleich zu den Schmelztemperaturen im Erdmantel und im Erdinnern.





## Meteorite – Bausteine unseres Sonnensystems

Seit alters her fürchten sich die Menschen vor Naturkatastrophen wie Vulkanausbrüchen und Erdbeben, aber auch vor Meteoritenfällen mit ihren gewaltigen Schall- und Leuchterscheinungen. Lange war jedoch unklar, was Meteorite überhaupt sind und woher sie kommen, so spekulierte Lichtenberg bereits 1797: "Der Mond ist ein unartiger Nachbar, weil er mit Steinen nach uns wirft". Heute scheint diese zentrale Frage gelöst. Jetzt wollen wir wissen, was wir von den Meteoriten über unser Sonnensystem und die Bildung der Planeten lernen können.

Meteorite sind Gesteinsbruchstücke extraterrestrischen Materials, mit dem die Erde kontinuierlich bombardiert wird. Zusammen mit den in den sechziger und siebziger Jahren zur Erde gebrachten Mondproben stellen sie den Hauptteil außerirdischer Materie, die für wissenschaftliche Untersuchungen zur Verfügung steht. Bei Meteoriten drängt sich die Frage auf, woher sie stammen. Ihr Herkunftsort kann aufgrund beobachteter Flugbahnen bestimmt werden, die bis zum so genannten "Asteroidengürtel" zwischen Mars und Jupiter zurückverfolgt werden können. In diesem Gürtel befinden sich Kleinplaneten, die durch Kollisionen zertrümmert werden. Manche dieser Bruchstücke gelangen dann auf erdbahnkreuzende Orbite und werden so von der Erde eingesammelt. Nur ein kleiner Teil der bekannten Meteorite stammt von größeren Körpern wie Mond und vermutlich Mars.

Mit dem Studium der Meteorite werden wichtige Informationen über die frühste chemische und physikalische Entwicklung des Sonnensystems, über die Prozesse der Planetenbildung, aber auch über die Zusammensetzung unserer Nachbarplaneten gewonnen.

Von besonderem wissenschaftlichen Interesse sind vor allem die Steinmeteorite, die in die zwei Untergruppen aufgeteilt werden, Chondrite und Achondrite. Unter dem Begriff "Chondrite" werden undifferenzierte bzw. primitive Meteorite zusammengefasst. Chondrite bestehen aus kleinen Kügelchen, den Chondren, und einer feinkörnigen Matrix. Die chemische und isotopische Zusammensetzung der Chondrite wird intensiv an unserem Institut untersucht. Als Referenzmaterial für die Gesamtzusammensetzung unseres Sonnensystems gilt die Zusammensetzung der Sonne, die hinsichtlich vieler Elemente mittels der optischen Spektralanalyse bestimmt wird. Die Zusammensetzung der Chondrite wird mit großer Genauigkeit im Labor gemessen und mit den solaren Elementhäufigkeiten verglichen. Abweichungen von solaren Häufigkeiten können durch das Flüchtigkeitsverhalten von Elementen (Gas-/Festkörperreaktionen) erklärt werden und deuten darauf hin, dass gerade die frühsten Prozesse im solaren Nebel entscheidend die chemische Zusammensetzung der Chondrite beeinflussten.

Aus diesem "primitiven" Material bestehen die Baublöcke der Kleinplaneten und Planeten. Wie die Erde wurden die größeren der Kleinplaneten aufgeheizt und dabei teilweise geschmolzen. Achondrite und Eisenmeteorite sind Zeugen dieser Schmelzereignisse. Ihre genaue Untersuchung ermöglicht die Erkennung der Differentiationsprozesse und deren Quantifizierung.

Gewöhnlich sind Meteorite (mit Ausnahme der Mond- und Marsmeteorite) viel älter als terrestrische Gesteine. Aus dem Alter ihrer primitivsten Komponenten wurde das Alter unseres Sonnensystems auf 4,57 Milliarden Jahre bestimmt. Darüber hinaus können entscheidende Phasen der Entwicklung des solaren Nebels datiert und damit in eine zeitliche Abfolge gestellt werden, wie z.B. die Chondrenbildung, die Bildung von größeren Körpern und deren thermische Metamorphose und Differenzierung.

Der Zeitpunkt der Bildung der Meteorite als kleine Körper im interplanetaren Raum (dann Meteoroide genannt), ihre Transferzeiten vom Mutterkörper zur Erde und ihre Verweilzeit auf der Erde werden durch spezielle Datierungsmethoden bestimmt.

## **Chemismus und Petrologie**

Die Zahl der bekannten Meteorite ist in jüngster Zeit ständig gestiegen, da in Gebieten der Antarktis und Sahara verstärkt nach ihnen gesucht wird. Im Jahre 1997 wurden allein in der libyschen Wüste mehr als 200 neue Meteorite gefunden. Davon wurden etwa 100 von Wissenschaftlern unseres Instituts genauer untersucht. Einige seltenere Typen werden im Folgenden kurz vorgestellt und ihr wissenschaftlicher Wert beleuchtet.

Einer der "primitivsten" Meteorite ist Hammadah al Hamra 237 (HaH 237), der zu der seltenen Klasse der CH-Chondrite gezählt wird. In dem Kürzel "CH" steht C für "carbonaceous" (kohliger) Chondrit und H für "high-metal" (hoher Metallgehalt), was andeuten soll, dass diese Meteorite metallreicher sind als andere kohlige Chondrite. HaH 237 besteht aus kleinen Fragmenten einzelner Silikatminerale und größerer Silikatklasten. die in einer Matrix von zumeist zerbrochenen Metallkörnern liegen. Zusätzlich treten seltene Mineraleinschlüsse, so genannte "CAIs" (Kalzium-Aluminiumreiche Einschlüsse) auf, deren Minerale als Erste aus dem ursprünglichen solaren Nebel kondensiert sind. Mit einem Metallgehalt zwischen 60 und 70 Gew.-% ist HaH 237 sogar metallreicher als andere Vertreter der Klasse der CH-Chondrite. Dies deutet darauf hin, dass HaH 237 eine Akkretionsbrekzie ist, d.h. eine mechanische Mischung von Metall und Silikat. Beide Komponenten (Metall und Silikat) kondensierten (vermutlich in unterschiedlichen Bereichen oder zu verschiedenen Zeiten) im solaren Nebel.



### Abb. 54.

Einschluss im Olivin des Meteoriten QUE 93148, der aus mehreren Mineralen (Chromit, weiß; Pyroxen, dunkelgrau) besteht. Die Lamellenform des Einschlusses ist typisch für Ausscheidungen aus einem Wirtskristall (hier Olivin), seine Zusammensetzung jedoch nicht. Es ist daher wahrscheinlicher, dass während der Olivin bereits wuchs, eine Schmelze eingeschlossen wurde, die dann kristallisierte.

Mehrere Achondrite wurden untersucht, unter anderem Meteorite der primitiven Achondrite, aber auch solche von hochdifferenzierten größeren Planeten wie Mond und Mars. Primitive Achondrite wurden nur begrenzt aufgeschmolzen und haben daher viele Charakteristika ihres chondritischen Ausgangsmaterials bewahrt. Wir wissen nichts über die planetaren Körper, von denen sie stammen, nehmen aber an, dass es sich um Asteroiden handelt. Eine nur wenig verstandene Klasse primitiver Achondrite sind die Ureilite. Diese Gesteine haben anscheinend widersprüchliche Eigenschaften: einige ihrer Vertreter sind sehr primitiv und offensichtlich kaum magmatisch verändert, andere wiederum scheinen eine magmatische Geschichte erlebt zu haben, die nahezu der Komplexität von Mond- oder Marsmeteoriten ähnelt.

Zwei neue Ureilite wurden in unserer Sammlung libyscher Meteorite erkannt. Diese und andere Ureilite wurden von uns studiert, um ihre widersprüchlichen Eigenschaften besser zu verstehen. Dabei wurde der manchmal sehr unterschiedliche Mineralbestand vieler Ureilite hochpräzise bestimmt und mit den Ergebnissen theoretischer Modellierungen möglicher Prozesse, die zu solchen Mineralbeständen führen, verglichen. Die Ergebnisse dieses Vergleichs deuten darauf hin, dass, falls Ureilite in der Tat sehr primitive Gesteine sind, die Zusammensetzung ihres Ausgangsgesteins verschieden sein muss von der bekannter primitiver Chondrite. Dies hätte zur Folge, dass die auf der Erde zur Verfügung stehenden Probensammlungen noch immer Lücken aufweisen.

Erstaunlich ist dies nicht, da Meteoritenforscher immer wieder neue Meteorite entdecken, die nicht in die bestehenden Klassen eingeordnet werden können. Im Falle des Meteoriten Queen Alexandra Range 93148 (QUE 93148), einem weiteren primitiven Achondrit, konnten Wissenschaftler unseres Instituts seine Einmaligkeit anhand seiner Spurenelementkonzentrationen veranschaulichen. Der Meteorit besteht vorwiegend aus dem Mineral Olivin  $(Mg_2SiO_4)$ . Einzelne Olivine haben komplexe Einschlüsse mit ungewöhnlichen Strukturen und Zusammensetzungen (Abb. 54). Wegen seiner Einzigartigkeit fällt es schwer, diesen Meteoriten in einen zeitlichen Ablauf der Entwicklung des Sonnensystems einzuordnen. Unglücklicherweise ist QUE 93148 sehr klein (1 Gramm), so dass wir nur auf weitere ähnliche Meteoritenfunde oder -fälle hoffen können.

Des Weiteren fanden sich zwei besonders wichtige differenzierte Meteorite, Dar al Gani 400 (DaG 400) und Dar al Gani 476 (DaG 476). DaG 400 ist der vierzehnte bekannte Mondmeteorit und erst der Dritte, der außerhalb der Antarktis gefunden wurde. Mit einer Masse von 1425 g ist er auch der größte jemals gefundene Mondmeteorit. Aufgrund der chemischen Zusammensetzung, des Mineralchemismus und der Textur wurde DaG 400 als Regolithbrekzie identifiziert, die von den Hochlandgebieten des Mondes stammt. Eine Regolithbrekzie ist ein Gestein, das aus einer Vielzahl

von Mineralfragmenten und Staub besteht. Diese Fragmente bildeten sich durch mehrere Einschläge an der Oberfläche des Mondes, wobei ursprüngliches Mondmaterial zerbrochen, umverteilt und später zementiert wurde. Die unterschiedlichen Komponenten ermöglichen es, viele Mondgesteine zu charakterisieren und unser Wissen über die geologischen Prozesse auf dem Mond zu erweitern.

Dar al Gani 476 ist der dreizehnte Meteorit, der zur Gruppe der SNC Meteorite (Shergotty, Nakhla, Chassigny) gehört (siehe Seite 54). Von diesen Meteoriten wird angenommen, dass sie vom Mars stammen. SNCs sind komplexe magmatische Gesteine, die in vieler Hinsicht terrestrischen Vulkaniten und Magmatiten ähneln. Der hohe Anteil an dem Mineral Plagioklas (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) charakterisiert DaG 476 als basaltischen Shergottiten. Im Vergleich zu den basaltischen Shergottiten ist sein Chemismus jedoch ähnlich dem Magnesiumreicher Shergottite (lherzolitische Shergottite). Daher ist DaG 476 ein Übergangstyp und erlaubt es, die magmatischen Prozesse, die zur Bildung der Shergottite führten, besser einzugrenzen. Textur, Chemismus und Alter deuten auf eine junge Mischung unterschiedlicher Ausgangsgesteine hin, die in einem großen Aufschmelzereignis nur zum Teil homogenisiert wurde.

## Edelgase

Im Mutterkörper ist die meteoritische Materie gegen die kosmische Strahlung abgeschirmt. Erst nachdem bei einem Einschlag metergroße Stücke als unabhängige Körper (Meteoroide) losgelöst wurden, können die hochenergetischen Teilchen der kosmischen Strahlung im Meteoroiden Kernreaktionen auslösen. Diese rufen Veränderungen in der Isotopenzusammensetzung der vorhandenen Elemente hervor. Das Prinzip einer solchen Reaktion ist in Abbildung 55 gezeigt. Allerdings sind die durch derartige Kernreaktionen produzierten Mengen so klein, dass sie nur bei Elementen mit sehr geringen natürlichen Konzentrationen nachweisbar sind. Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon), die keine chemischen Verbindungen in Gesteinen bilden und deshalb in Metall und Silikaten sehr verarmt sind, sind für Untersuchungen dieser Art besonders geeignet. Die massenspektrometrische Messung von Edelgasen in Meteoriten ist eines der Arbeitsgebiete der Abteilung Kosmochemie.

Aus den Konzentrationen der "kosmogenen" Kerne (Nuklide) lässt sich die Dauer des Zeitabschnitts bestimmen, den ein Meteoroid im interplanetaren Raum zwischen Auswurf vom Mutterkörper bis zum Fall verbringt. Dieser Abschnitt wird Bestrahlungsalter genannt. Die Verteilung der Alter für verschiedene Meteoritenklassen spiegelt den letzten Abschnitt in der Geschichte der Meteoroide wieder, der mit dem Fall auf die Erde endet.



Abb. 55. Schematische Darstellung der Kernreaktionen, die durch die kosmische Strahlung ausgelöst werden. Hochenergetische Teilchen der kosmischen Strahlung treffen, hier als Beispiel, auf einen <sup>28</sup>Si-Kern auf, dabei zerfällt dieser in einen <sup>21</sup>Ne- und <sup>3</sup>He-Kern. Die Restenergie wird in Form von niederenergetischen Sekundärteilchen freigesetzt.



Abb. 56. Verteilung der Bestrahlungsalter von L- und H-Chondriten. Die Altersverteilung der H-Chondrite zeigt eine Häufung bei sieben Millionen Jahren, die bei den L-Chondriten fehlt. Verantwortlich ist dafür die Kollision des H-Chondritenmutterkörpers mit einem anderen kosmischen Körper.

Eisenmeteorite haben Bestrahlungsalter bis etwa 2,3 Milliarden Jahre, Steinmeteorite hingegen nur bis etwa 100 Millionen Jahre. Dieses spiegelt die große Widerstandskraft der Eisenmeteoroide gegen Erosion durch Zusammenstöße mit kleineren Teilchen im Raum wider: Steinmeteoroide werden schneller zerstört. Zwischen einzelnen Klassen von Meteoriten gibt es aber auch Unterschiede in der Bestrahlungsalter-Verteilung. Als Beispiel ist in Abbildung 56 die Verteilung für H- und L-Chondrite gezeigt. Für H-Chondrite zeigt sich eine Häufung der Alter bei etwa 7 Millionen Jahren. Zu diesem Zeitpunkt wurden also viele H-Meteoroide erzeugt, wahrscheinlich durch einen großen Einschlag eines anderen kosmischen Körpers auf dem Mutterkörper der H-Chondrite, bei dem viele kleine Bruchstücke in den interplanetaren Raum ausgeworfen wurden. Ein solches Katastrophenereignis hat in den vergangenen 100 Millionen Jahren auf dem L-Chondritenmutterkörper nicht stattgefunden, da deren Verteilung der Bestrahlungsalter keine eindeutige Häufung aufweist (Abb. 56).

Auffällig in Abbildung 56 ist weiter die geringe Anzahl von Meteoriten mit kurzem Bestrahlungsalter. Dieses Merkmal wird damit erklärt, dass die Bruchstücke sich im Asteroidengürtel auf relativ stabilen Bahnen um die Sonne bewegen. Erst wenn sie in die Nähe einer "Resonanz" kommen, also in eine sehr eng definierte Entfernung von der Sonne, wo das Gravitationsfeld des großen Planeten Jupiter besonders stark ist, werden sie in kurzer Zeit auf Bahnen gebracht, die mit der Erdbahn kreuzen. Findet eine Kollision mit unserem Planeten statt, sind die Meteorite schon

einige Millionen Jahre im Asteroidengürtel unterwegs gewesen. Meteoroide, die direkt nach ihrer Erzeugung als kleine Körper auf erdbahnkreuzende Bahnen geworfen wurden, sind offensichtlich bei diesen Meteoritenklassen selten.

Neben den kosmogenen Edelgasen gibt es eine Reihe anderer Edelgas-Komponenten, die durch andere Prozesse im Meteoriten erzeugt oder in seine Materie eingebracht wurden. Dazu gehören radiogene Isotope (siehe Beitrag "Meteoritenmaterie: Schlüssel zum Verständnis der Herkunft der chemischen Elemente"), die durch den Zerfall natürlich vorkommender, zum Teil heute ausgestorbener radioaktiver Atomkerne erzeugt wurden. Auch Edelgase, die nach der ursprünglichen Bildung der Materie im Innern von Sternen eingebaut oder durch die solare Korpuskularstrahlung eingeschossen wurden, werden nachgewiesen. Alle diese Komponenten unterscheiden sich in ihrer Isotopenzusammensetzung. Dadurch ist es möglich, die Komponenten aufzulösen und Rückschlüsse nicht nur auf die Entstehung und Entwicklung der Meteorite zu ziehen, sondern auch auf nukleosynthetische Prozesse in Sternen.

## Meteoritenmaterie – Schlüssel zum Verständnis der Herkunft der chemischen Elemente

Das Studium von Sternenstaub im Labor vermittelt Aufschluss über Prozesse im Inneren von Sternen

Bei der Bildung des Sonnensystems aus interstellarem Gas und Staub wurde die uns zugängliche Materie weitgehend homogenisiert. Materie jedoch, die sich sehr früh gebildet hat, und Mineralkörner, die den Bildungsprozess unbeschadet überstanden haben, erlauben es uns, weiter zurück in die Vergangenheit zu blicken. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, die Prozesse zu studieren, in denen die chemischen Elemente in Sternen synthetisiert wurden.

## Elementsynthese und Meteorite

Wie in unserer Sonne. laufen auch in anderen Sternen Kernreaktionen ab. Fast alle chemischen Elemente, die wir kennen, sind Produkte solcher Kernreaktionen ("Nukleosynthese") in Sternen. Ausgenommen sind nur die leichtesten Elemente: Wasserstoff und Helium, die ausschließlich bzw. überwiegend während des Urknalls gebildet wurden, und die relativ seltenen Atomkerne von Lithium, Beryllium und Bor. Im Verlauf der Nukleosynthese in Sternen werden im Allgemeinen leichtere Elemente zu schwereren "verbrannt". Zum Verständnis der einzelnen Prozesse, wie sie im Verlauf eines Sternenlebens sowie in aufeinander folgenden Generationen ablaufen (Abb. 57), reicht unsere Kenntnis der physikalischen Bedingungen im Innern von Sternen und der erforderlichen kernphysi-



## Abb. 57.

Kreislauf der chemischen Elemente ("galaktische chemische Evolution"). Im Urknall werden die Isotope von Wasserstoff und Helium synthetisiert, woraus die Sterne der "ersten Generation" gebildet werden. Die Isotope der schwereren Elemente (für die Astronomen "Metalle") sind Produkte der Nukleosynthese in Sternen. Sterne "späterer" Generationen enthalten dementsprechend – wie für die Isotope von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff angedeutet – Materie, die in früheren Sterngenerationen synthetisiert wurde. Der detaillierte Verlauf von Sternentwicklung und Elementsynthese hängt entscheidend von der Sternmasse ab. kalischen Parameter nicht aus. Man kann (und muss) aus der Zusammensetzung der Produkte Rückschlüsse auf die Prozesse ziehen – und zusätzlich die Richtigkeit der Sternmodelle und anderer Eingangsgrößen testen. Hier kommt die ganz wesentliche Information aus dem Studium der "primitiven", seit Bildung des Sonnensystems vor 4,57 Milliarden Jahren unverändert gebliebenen Meteorite:

a) Die Zusammensetzung der primitivsten Meteorite entspricht, mit Ausnahme der flüchtigsten Elemente wie Wasserstoff und Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon), der der Sonne. Diese "solaren Häufigkeiten" müssen der Summe der Beiträge der einzelnen Syntheseprozesse entsprechen. Verglichen mit den Bestimmungen von Elementhäufigkeiten in der Sonnenatmosphäre ("Photosphäre"), sind die Messungen der Elementkonzentrationen in Meteoriten jedoch wesentlich genauer. Zusätzlich kann, im Gegensatz zur Photosphäre, wo dies nur in seltenen Fällen und dann nur mit relativ großer Unsicherheit möglich ist, auch die Isotopenzusammensetzung der Elemente bestimmt werden. Dies ist wichtig, da in der Regel für die Synthese der verschiedenen Isotope (die sich durch die Zahl der Neutronen und damit durch ihr Atomgewicht unterscheiden) die verschiedenen Prozesse der Nukleosynthese von unterschiedlicher Bedeutung sind.

b) Zusätzlich hat man in den vergangenen zwei Jahrzehnten Phasen in Meteoriten gefunden, deren Isotopenzusammensetzungen vom Durchschnitt abweichen. Diese "Isotopenhäufigkeitsanomalien" können direkte Einblicke in einzelne Prozesse der Nukleosynthese ermöglichen. Gefunden wurden solche Anomalien einerseits in Kalzium-Aluminium-reichen Einschlüssen, deren isotopische Vermischung mit dem Rest des Sonnensystems zumindest für einzelne Elemente nicht ganz vollständig war, andererseits in Körnern, die älter sind als das Sonnensystem selbst ("präsolare Körner") und sich direkt aus Auswurfmaterial von Sternen (Abb. 58) gebildet haben ("Sternenstaub"). Das Studium von Isotopenhäufigkeitsanomalien in Sternenstaub und Meteoriteneinschlüssen bildet einen Schwerpunkt der in der Abteilung Kosmochemie laufenden Untersuchungen.

## Kalzium-Aluminium-reiche Einschlüsse

Kalzium-Aluminium-reiche Einschlüsse (CAIs), die in Meteoriten als bis zu etwa zentimetergroße Objekte vorkommen, bestehen aus refraktären, d.h. hochtemperatur-beständigen Materialien wie den Oxiden bzw. Mischoxiden von Kalzium und Aluminium. Offenbar handelt es sich hier um

die erste im Sonnensystem gebildete feste Materie, wie Altersbestimmungen anzeigen. Unter anderem enthalten die CAIs Überschüsse des Magnesium-Isotops <sup>26</sup>Mg, die sich eindeutig auf den Zerfall von <sup>26</sup>Al zurückführen lassen. das mit einer Halbwertszeit von 700000 Jahren inzwischen längst in <sup>26</sup>Mg zerfallen ist, aber zur Zeit der Bildung der CAIs noch vorhanden gewesen sein muss. Sein Nachweis in den CAIs schränkt den Zeitraum zwischen dem letzten Beitrag von in anderen Sternen synthetisierten Elementen und der Bildung der ersten Minerale im Sonnensystem entscheidend ein: Dazwischen können nicht mehr als einige Millionen Jahre gelegen haben, sonst wäre <sup>26</sup>Al vollständig zerfallen gewesen.

Neben solchen "ausgestorbenen Radioaktivitäten" enthalten die CAIs auch Isotopenhäufigkeitsanomalien, deren Ursprung darin liegen muss, dass die Durchmischung der Nukleosyntheseprodukte im Sonnensystem nicht überall perfekt gewesen sein kann: Produkte mancher Prozesse zeigen Überschüsse oder Defizite relativ zu den für das Sonnensystem typischen Häufigkeiten. Von besonderer Bedeutung war die Entdeckung von Isotopenanomalien im Element Sauerstoff (relative Überschüsse des Isotops <sup>16</sup>O bis zu 5%) in den CAIs, die im Jahre 1973 gelang. Zwar waren vorher bereits Anomalien in den Edelgasen bekannt (verursacht durch die im nächsten Abschnitt behandelten, seinerzeit noch nicht identifizierten, präsolaren Körner), es war jedoch erst die Entdeckung von Anomalien in Sauerstoff, einem der häufigsten Elemente, die dazu führte, dass die Bedeutung des Studiums isotopischer Strukturen in Meteoritenmaterial allgemein akzeptiert wurde. Ironischerweise gibt es gerade für die Anomalie in Sauerstoff jedoch auch eine alternative Erklärung, und es ist bis heute nicht geklärt, ob sie wirklich nukleosynthetischen Ursprungs ist. Mit Sicherheit mit den Prozessen der Elementsynthese in Sternen verknüpft sind dagegen andere isotopische Anomalien in den CAIs, wobei vor allem die korrelierten Überschüsse in den schweren, neutronenreichen Isotopen von Kalzium, Titan, Chrom, Eisen, Nickel und Zink auffällig sind.

## Präsolare Körner ("Sternenstaub")

Im Gegensatz zu den CAIs, die trotz der Isotopenhäufigkeitsanomalien - eindeutig Produkte sind, die im Sonnensystem entstanden sind, stehen die präsolaren Körner, die sich fein verteilt in der Matrix der Meteorite (außerhalb von CAIs und Chondren: siehe dazu Artikel "Meteorite-Bausteine unseres Sonnensystems") finden. Zum einen sind sie wesentlich kleiner, mikrometer- oder sogar nur nanometergroß, also im Bereich von Tausendstel oder sogar nur Millionstel von Millimeter. Zum anderen sind die Häufigkeitsanomalien wesentlich ausgeprägter. Es kann kein Zweifel bestehen, dass diese Körner aus Material gebildet wurden, welches von Sternen entweder in Explosionen (Novae, Supernovae) oder in Form von Winden emittiert wurde - sie sind also "zirkumstellaren" Ursprungs. Die isotopischen Häufigkeiten verschiedener Elemente in ihnen lassen dann auf die im jeweiligen Sterninnern abgelaufenen Nukleosyntheseprozesse schließen. Bei den bisher nachgewiesenen Körnern handelt es sich um Minerale, die thermisch und chemisch äußerst beständig sind: Graphit und Siliziumkarbid (Abb. 59) sowie

Korund (Aluminiumoxid), Siliziumnitrid und Diamant. Diesen Umstand macht man sich bei ihrer Isolierung zunutze, indem man die restlichen Meteoriten-Minerale (99,9%) mit Hilfe von Säuren auflöst. Wichtigste Quellen des zur Verfügung stehenden Sternenstaubs sind die Winde von Rote-Riesen-Sternen und das Auswurfmaterial von Supernovae – das zeigen die gefundenen Isotopenzusammensetzungen.

## Der Staub der Roten Riesen

Fast alle (mehr als 90%) der Siliziumkarbidkörner stammen aus Roten Riesen, und ebenso fast alle Korundkörner. Allerdings müssen sich die beiden zu verschiedenen Zeiten in der Entwicklung der Roten Riesen gebildet haben – die Siliziumkarbidkörner zu einer Zeit, in der die Sternatmosphäre mehr Kohlenstoff enthielt als Sauerstoff (anderenfalls wäre aller Kohlenstoff als Kohlenmonoxid, CO, gebunden gewesen und hätte nicht als Baumaterial zur Verfügung gestanden), die Korundkörner zu einer Zeit, als die Situation gerade umgekehrt war.

Ein starkes Argument für einen Ursprung der meisten Siliziumkarbidkörner als Kondensat aus den Winden Roter Riesen ist die Verteilung der in einzelnen Körnern gemessenen <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C-Isotopenverhältnisse des Kohlenstoffs (vgl. Abb. 60): sie entspricht der Verteilung, wie sie in den Atmosphären von Roten Riesen mit kohlenstoffreicher Atmosphäre gefunden wird.



#### Abb. 58.

Bild des supermassiven Sterns Eta Carinae (etwa hundertmal schwerer als unsere Sonne), aufgenommen mit dem Hubble-Space-Teleskop. Dieser Stern befindet sich in unserer Milchstraße in einer Entfernung von etwa 8000 Lichtjahren von der Sonne. Der eigentliche Stern (helles Objekt im Zentrum) ist von einer ausgedehnten Gas- und Staubwolke umgeben, welche in einer gewaltigen Explosion emittiert wurde.



## Abb. 59.

Rasterelektronenmikroskopaufnahmen eines präsolaren Graphit-(oben) und eines präsolaren SiC-Korns (unten). Die hier abgebildeten Körner haben einen Durchmesser von einigen Tausendstel Millimetern und sind vermutlich im Auswurf einer Supernova-Explosion gebildet worden.

Die in den Atmosphären der Roten Riesen beobachtete Zusammensetzung ist das Ergebnis von Konvektionsprozessen, welche Material aus dem Sterninneren, wo seine Isotopenzusammensetzung durch die Kernsyntheseprozesse verändert wurde, an die Oberfläche bringen: zunächst Material, dessen Zusammensetzung durch den Prozess des Wasserstoff-Brennens (Abb. 57) charakterisiert ist, später solches, welches in seiner Zusammensetzung den wesentlichsten Prozess in Roten Riesen widerspiegelt, das "Helium-Brennen". Wichtigste Kernreaktionen dabei sind die Verschmelzung von jeweils drei Kernen des häufigsten Heliumisotops <sup>4</sup>He (2 Protonen, 2 Neutronen; Atomgewicht 4) zu einem Kohlenstoffkern <sup>12</sup>C (Atomgewicht 12), sowie der mögliche weitere Einfang eines <sup>4</sup>He-Kerns, wobei ein Teil des <sup>12</sup>C in Sauerstoff (<sup>16</sup>O) umgewandelt wird. Weitere wichtige Reaktionen sind die Umwandlung von anfangs vorhandenem <sup>14</sup>N zu <sup>22</sup>Ne durch zwei aufeinander folgende Einfänge von <sup>4</sup>He-Kernen und die Bildung von Elementen schwerer als Eisen durch "langsamen" Neutroneneinfang (s-Prozess).

Eine Reihe von Erkenntnissen hat sich aufgrund der isotopischen Analysen von präsolarem Korund und Siliziumkarbid bezüglich der Prozesse in Roten Riesen ergeben. So erfordert zum Beispiel die Erklärung der in manchen Korundkörnern gemessenen Isotopenzusammensetzung von Sauerstoff extensivere Mischprozesse zwischen Sternhülle und inneren Zonen, als von Sternmodellen vorhergesagt. Andererseits hat die von uns gemessene isotopische Zusammensetzung von schweren, in der He-Brennschale durch Neutroneneinfang erzeugten Elemente Hinweise auf fehlerhafte Reaktionsquerschnitte gegeben und lässt auf effektive Werte für Neutronendosis, Dichte, Temperatur und Neutronenfluss schließen. Darüber hinaus kann aus der isotopischen Zusammensetzung des Siliziums in den Siliziumkarbidkörnern die Entwicklung der Häufigkeiten der Siliziumisotope im Laufe der Jahrmilliarden in der Galaxie abgeleitet werden ("galaktische chemische Evolution"; vgl. Abb. 57).

## Supernova-Kondensate

Auch über Vorgänge während Supernova-Explosionen erlauben unsere Ergebnisse Rückschlüsse, und im Laufe der jüngsten Zeit hat sich unsere Aufmerksamkeit vermehrt den Phasen zugewendet, für die die Isotopenstrukturen eine Verbindung zu Supernovae andeuten. Dazu gehören unter anderem eine seltene Untergruppe der Siliziumkarbidkörner (ca. 1%), Siliziumnitrid- und eine Reihe von Graphitkörnern. Eine Schlussfolgerung aus den bisherigen Untersuchungen dieser Körner ist, dass die Mischung zwischen verschiedenen Bereichen einer explodierenden Supernova wesentlich stärker sein muss, als von Modellen vorausgesagt. Es zeigte sich nämlich, dass Isotope, die nur ganz im Inneren von Sternen kurz vor ihrer Explosion synthetisiert werden können (z.B. 44Ti, was inzwischen

mit einer Halbwertszeit von ca. 60 Jahren in <sup>44</sup>Ca zerfallen ist und als relativer Überschuss dieses Zerfallsprodukts nachgewiesen wird), in Körnern gefunden werden, deren Hauptbestandteile eindeutig aus den äußeren Sternbezirken stammen.

Ergänzt werden diese Einzelkorn-Untersuchungen durch Analysen, die wir an präsolaren Nanodiamanten durchführen. Im Gegensatz zu den bisher diskutierten Phasen lässt deren geringe Größe (ca. 2 Nanometer, entsprechend etwa 1000 Atomen) keine Analyse von einzelnen Körnern zu. Eine Verbindung zu Supernovae wird jedoch durch die isotopische Zusammensetzung von in Diamantkörner-Proben enthaltenem Xenon angedeutet, das durch den Prozess des schnellen Neutroneneinfangs ("r-Prozess") entstanden sein muss. Zur detaillierten Beschreibung der isotopischen Struktur dieses Xenons haben wir ein Modell entwickelt, welches die Zeitskala und die dynamischen Prozesse während der Explosion von Supernovae und im Auswurfmaterial einschränkt.



### Abb. 60.

Isotopenverhältnisse für <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C in der Atmosphäre von Roten Riesen und in präsolaren SiC-Körnern aus dem Murchison-Meteoriten. Die gestrichelte Linie repräsentiert das <sup>12</sup>C/<sup>13</sup>C-Verhältnis unseres Sonnensystems.

## Erkundung von Planeten, Kometen und Asteroiden

Was befindet sich hinter dem Horizont, haben Abenteurer, Händler und Forscher zu allen Zeiten gefragt und sich aufgemacht, Land hinter dem Horizont zu erforschen. Bald richtete sich ihr Blick auch an den Himmel mit seinen Planeten und Monden, deren Oberflächen aber unbekannt blieben. Mit der Verbesserung der Teleskope nahm die Zahl der beobachteten Planeten und Monde zu, ebenso wie die der kleinen Körper: Asteroiden und Kometen. Trotzdem wurde es den neuen Abenteurern bald klar, dass sie künstliche Späher zu diesen fremden Welten schicken mussten, um Daten über das Land, zum Beispiel seine chemische Zusammensetzung, zu erhalten.

Woher kamen bisher Informationen über die chemische Zusammensetzung von Materie, die nicht von der Erde stammt? In der Kosmochemie wird traditionell extraterrestrisches Material untersucht, das in Form von Meteoriten (Gesteinsbruchstücke von Asteroiden, die auf die Erde fallen) vorliegt oder als Mondgestein von Astronauten oder automatischen Rückkehr-Sonden zur Erde gebracht wurde. Aus dem Studium der chemischen Zusammensetzung von extraterrestrischem Material lassen sich viele Rückschlüsse über den Herkunftskörper (auch Mutterkörper genannt) der Meteorite ziehen. Es besteht

das Dilemma, dass aus der Existenz von verschiedenen Meteoritentypen auf verschiedene Mutterkörper geschlossen werden kann, aber ihre Bahnen im Sonnensystem meist nicht bekannt sind. In den vergangenen zehn Jahren wurden Meteoriten entdeckt und untersucht, die sehr wahrscheinlich vom Planeten Mars stammen, aber bis vor kurzem gab es keine direkten Messungen der chemischen Zusammensetzung der Steine auf der Marsoberfläche.

## Im Mars-Orbit

Der Bau von interplanetaren Raumsonden ist auch heute noch eine Herausforderung, da extreme Kälte, Strahlung und lange Flugzeit überstanden werden müssen. Als Beispiel für technisches Risiko und Fiasko sei die NASA-Raumsonde "Mars Observer" angeführt, die 1992 gestartet wurde. "Mars Observer" war eine der ersten Sonden, die neben Kameras zur Erkundung des Terrains auch andere Methoden der Fernerkundung auf dem Mars einsetzen sollte. Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Oberfläche liefert wichtige Informationen über geologische Prozesse, wie Vulkanismus, Verwitterung und Vorkommen von Wasser. An Bord befand sich ein Gammaspektrometer, um die chemische Zusammensetzung der

einzelnen Oberflächenregionen zu messen und daraus Karten zu erstellen. Nach einem erfolgreichen Hinflug geschah die Katastrophe: vor dem Einschwenken in die Marsumlaufbahn riss der Funkkontakt zur Sonde für immer ab.

Zur Vorbereitung der Messungen mit dem Gammaspektrometer wurden in der Abteilung Kosmochemie viele Studien durchgeführt. Der gesamte Prozess der Produktion und Emission von Gammastrahlung aus einer planetaren Oberfläche wurde mit Hilfe eines großen Protonenbeschleunigers simuliert. Dies erlaubt, Modellvoraussagen über die chemische Zusammensetzung zu machen. Zusätzlich wurden Experimente gemacht, um den Einfluss der kosmischen Strahlung auf die Leistungsfähigkeit eines Gammaspektrometers zu studieren. Dieses Wissen wird in Zukunft für eine weitere Marsmission (NASA Mars Surveyor 2001) genutzt werden können, bei der wieder ein Gammaspektrometer zum Einsatz kommen wird (Abb. 61).

## Landung auf dem Mars

Da es auch möglich ist, Messungen der chemischen Zusammensetzung direkt vor Ort auf einer planetaren Oberfläche durchzuführen, wurde eine Messmethode in der Abteilung Kosmochemie weiterentwickelt, die in den sechziger Jahren erfolgreich auf dem Mond angewandt worden war, um die chemische Zusammensetzung seiner Oberfläche vor der Landung von Astronauten zu bestimmen. Bei dieser Methode werden Röntgenstrahlung und Alphateilchen gemessen, die von einer mitgeführten Alphaquelle angeregt werden. Die Messung ermöglicht die Bestimmungen der Konzentration von Elementen von Kohlenstoff bis Eisen. Nach mehrjähriger Entwicklung war es möglich, ein nur 600 Gramm leichtes Instrument mit extrem geringem Stromverbrauch (350 Milliwatt) zu bauen: das APXS (A für Alphamessung, P für Protonenmessung der kosmischen Strahlung, X für Röntgenmessung (englisch X-Ray) und S für Spektrometer; vgl. Abb. 62).

Als am 14. Juli 1997 der Mars Pathfinder Lander erfolgreich auf dem Mars im Ares Vallis gelandet war, befand sich das APXS an Bord des Mars-Rovers Sojourner und funktionierte einwandfrei. Für die, die dieses Spektrometer entwickelt und gebaut hatten, war es Anlass für einen Freudenschrei: "Hurra, unser Ding hat Start, Flug und Landung überstanden!" In den darauf folgenden Wochen wurde das APXS von dem Rover zu verschiedenen Orten der Landestelle gefahren, die von den Wissenschaftlern im Kontrollzentrum der



Abb. 61. Mars Surveyor 2001-Raumsonde in Umlaufbahn.



## Abb. 62.

Schematische Darstellung der Spürnase (Alpha-Proton-Röntgenspektrometer).



Abb. 63. Mars Pathfinder Rover mit Spürnase am Stein "Yogi".



Abb. 64. Rosetta Lander auf Kometenoberfläche.

NASA ausgewählt worden waren. Der Rover drückte das APXS, auch "Spürnase" getauft, an die ausgewählte Stelle. Dann wartete der Rover, bis das APXS seine fast zehnstündigen Messungen erschnüffelt hatte. Die Daten wurden vom Rover zum Lander gefunkt, der sie dann während des nächsten Kontaktes zur Erde übertrug. Die chemische Analyse des Marsstaubs ergab keine große Überraschung: Der Staub an der Pathfinder-Landestelle ist in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich dem Staub, der vor 21 Jahren an den Landestellen der beiden Viking-Sonden gemessen wurde, die etwa 1 000 und 6 500 km von Pathfinder entfernt sind. Heftige Staubstürme hatten offenkundig für eine weitgehende Durchmischung der Staubschicht auf dem Mars gesorgt.

Mit dem Rover der Marsmission Pathfinder konnte nun erstmals an einen Stein herangefahren werden, um ihn zu untersuchen (Abb. 63). "Barnacle Bill" tauften die NASA-Wissenschaftler den ersten Stein, an den Sojourner seine Spürnase drückte. Zur großen Überraschung aller mit dem Mars beschäftigten Wissenschaftler hatte dieser Stein eine Zusammensetzung, die kaum jemand vermutet hätte. Er ähnelt Krustensteinen, wie sie auch auf der Erde häufig gefunden werden. Die Vikinganalysen im Vergleich mit der Zusammensetzung der Marsmeteorite hatten zur Ansicht geführt, dass der Mars ein wenig entwickelter Planet sei. In Wahrheit besitzt der Mars - wie die Erde - eine Kruste mit viel Aluminium und Silizium. "Barnacle Bill" und vier weitere Steine, die Sojourner mit dem APXS untersuchte, erwiesen sich in ihrer Zusammensetzung als recht ähnlich, aber von der Zusammensetzung der Marsmeteorite völlig verschieden.

Nach dem erfolgreichen Einsatz des APXS bei Mars Pathfinder ist geplant, es auch bei zukünftigen NASA-Mars-Landemissionen, die einen Rover haben, zu verwenden. Zurzeit laufen bei uns Entwicklungsarbeiten, die eine Verbesserung des APXS zum Ziele haben.

## Landung auf Kometen

Das APXS wird auch für einen Einsatz in einer Kometenmission vorbereitet, bei der die Europäische Weltraumbehörde ESA einen Lander auf einem Kometen absetzen will (Rosetta-Mission). Das APXS soll die chemische Zusammensetzung der Kometenoberfläche bestimmen (Abb. 64). In Zusammenarbeit mit anderen Instrumenten können dann Rückschlüsse über die Entwicklungsgeschichte von Kometen gezogen werden, was unser Wissen über diese oft als bedrohlich empfundenen Himmelserscheinungen beträchtlich erweitern würde. Da Kometen aus den äußersten Regionen des Sonnensystems stammen, waren sie nie aufgewärmt und haben somit eine Zusammensetzung, die der ursprünglichen Zusammensetzung des solaren Nebels entspricht. Allerdings findet bei Kometen eine gewisse Aufwärmung statt, wenn sie sich der Sonne nähern. Dann kann man oft mit bloßem Auge den Kometenschweif sehen, der aus verdampftem Eis besteht. Somit kann die äußere Schicht des Kometen eine Veränderung der Zusammensetzung erfahren haben, was hoffentlich durch APXS-Messungen studiert werden kann.

## Rendezvous mit dem Asteroiden Eros

In unserem Sonnensystem gibt es kleinere Körper, die im Vergleich zu Planeten eine nur kurze aktive Entwicklungsgeschichte haben: die Asteroiden. Sie bewegen sich auf Bahnen im Asteroidengürtel, der sich zwischen Mars- und Jupiterbahn befindet, oder auf Bahnen, die die Mars- oder gar Erdbahn kreuzen. Einige der erdkreuzenden Asteroide könnten irgendwann zur Bedrohung werden, wenn sie zu nahe kommen und dann auf der Erde einschlagen. Deshalb ist es sehr wichtig, erdnahe Asteroiden genau zu untersuchen und ihre chemische Zusammensetzung zu bestimmen. Eine solche Gelegenheit bietet die NASA-Mission NEAR (Near Earth Asteroid Rendezvous), die den erdnahen Asteroiden "Eros" im Jahr 2000 anfliegen wird (Abb. 65). Sobald sich die Raumsonde in einem Orbit um Eros befindet (Rendezvous), können optische, topographische, mineralogische und chemische Daten zum ersten Mal von einem solchen Körper gewonnen und zu Vergleichen mit Meteoritendaten benutzt werden.



**Abb. 65.** NEAR-Raumsonde in Asteroiden-Umlaufbahn.

## Zentrale Einrichtungen

## **Bibliothek**

Die Aufgabe der Bibliothek ist die Bereitstellung bzw. Beschaffung der von den Wissenschaftlern des Instituts benötigten Literatur und sonstiger Informationen in konventioneller (Papier) und elektronischer Form sowie Hilfe bei der Nutzung der zur Verfügung stehenden Informationsangebote (Kataloge, Literaturrecherche, Online-Zeitschriften, etc.). Sammelschwerpunkte sind hierbei: Physik, Chemie, Biologie, Mathematik, Meteorologie, Geowissenschaften, Astronomie, Ökologie und Kernphysik.

Im Einzelnen sind vorhanden:

• Rund 27 000 Bände (Zeitschriftenbände, Monographien, Forschungsberichte, Dissertationen) sowie einige Microfiche-Ausgaben, CD-ROMs, Videos.

• 143 laufende Zeitschriften und Serien (zunehmend auch online zugriffsfähig), Microfiche-Lesegerät (Reader-Printer), Kopiergerät, Personal-Computer (Internet).

• Online-Zugriff auf Literaturdatenbanken (Inspec, Web of Science, Current Contents, Georef, Biosis, etc.).

Außer durch Mitarbeiter und Gastwissenschaftler kann die Bibliothek auch durch Externe (vorrangig Mitarbeiter und Studenten der Universität Mainz, aber auch andere interessierte Bürger) genutzt werden. Eine Ausleihe ist hierbei im Allgemeinen nicht möglich (Präsenzbibliothek).

Hinweis: Die Zeitschriftenbestände sind im Online-Katalog der Mainzer Universitätsbibliothek (URL: http://www.ub.uni-mainz.de) nachgewiesen.

## Elektronikgruppe

## **Elektronisches Labor**

Die Schwerpunkte der Arbeit in der Elektronikgruppe sind die Entwicklung von Hard- und Software zur Durchführung oder Unterstützung von wissenschaftlichen Experimenten aus den Arbeitsgebieten des Instituts. Daneben werden die wissenschaftlichen Abteilungen bei der Instandhaltung und Reparatur des umfangreichen und vielseitigen elektronischen Geräteparks unterstützt.

Diese Experimente werden in der Regel mit kommerziell erhältlichen Geräten durchgeführt. Die Verbindungen zwischen den Geräten sind jedoch nur in Ausnahmefällen kompatibel. Vielfach müssen auf die Anwendung abgestimmte Signalumsetzer, Pulsformer, Transformatoren oder Leistungsendstufen hinzugefügt werden, die in unserem Labor entwickelt werden.

Daneben werden bei vielen Experimenten Regler von Systemparametern wie Temperatur, Druck oder Durchfluss benötigt, die in der geforderten Genauigkeit oder Charakteristik nicht kommerziell erhältlich sind. Solche Anwendungen, die im Laufe ihrer Entwicklung vielen Veränderungen unterworfen sind, werden mit Hilfe eines modularen Baukastensystems – bestehend aus unterschiedlichen Prozessoren, Ein-/ Ausgabekomponenten und Softwaremodulen – realisiert (Abb. 66). Diese Modularität erlaubt es, schnell und flexibel auf Wünsche von Seiten der Wissenschaftler zu reagieren, die während der Erprobungsphase aufkommen.

Abb. 66. Modulares Prozesssteuerungssystem.



In den letzten Jahren hat die Nachfrage nach modularen, hochgradig skalierbaren Prozesssteuerungen zur Regelung, Datenerfassung, Archivierung und Visualisierung stark zugenommen, die unabhängig von einem PC den sicheren Ablauf von Prozessen überwachen können. Solche Geräte werden insbesondere bei Experimenten im Feld eingesetzt, wo es auf Robustheit, geringen Stromverbrauch und geringe Größe ankommt. Hier werden wegen meist sehr spezieller Anforderungen nur selten kommerziell erhältliche Laborgeräte eingesetzt. So wurden in den letzten Jahren viele automatische Sammler zur Entnahme von Umweltproben entwickelt und gebaut.

Oft erfordern spezielle Anwendungen sogar Eingriffe in die internen Abläufe von kommerziellen Großgeräten wie z.B. Massenspektrometern, um diese komplexen Geräte den wissenschaftlichen Aufgabenstellungen anzupassen.

Schließlich und endlich muss nach wie vor Steuerungs- und Auswertesoftware geschrieben werden, die von kommerziell erhältlichen Paketen nicht abgedeckt wird. Hier wurde in den letzten Jahren Software zum Betrieb von Gas- und Ionenchromatographen sowie Massenspektrometern kombiniert mit den unterschiedlichsten Reaktorsystemen, Luft- und Aerosol-Probensammlern und anderen Systemen projektiert und erstellt.



Abb. 67. Lokales Datennetz des MPI für Chemie.

## EDV-Gruppe

Die EDV-Gruppe ist eine Service-Einrichtung, die zentrale EDV-Aufgaben für das Institut übernimmt. Zu ihren Aufgaben gehören u.a.

• Planung, Organisation, Hard- und Software-Betreuung zentraler Komponenten wie Server für Datenspeicherung, elektronische Post, Internetzugang, PC- Service und Druckdienste,

• Installation von allgemein genutzter Software,

• Planung, Administration und Betrieb des lokalen EDV-Netzes (LAN),

• Beratung der Benutzer und Hilfe bei abteilungsübergreifenden EDV-Problemen.

Nahezu alle Rechner des Instituts (ca. 300) sind mit dem lokalen Datennetz (LAN) verbunden und können hierüber miteinander kommunizieren, auf zentrale Server und Ein-/Ausgabegeräte zugreifen und den Zugang zu weltweiten Datennetzen (WAN) benutzen. Während das bisherige lokale Datennetz aus einer Vielzahl von Ethernetsegmenten und einem FDDI-Ring zwischen den Institutsgebäuden bestand, ist ein neues Netz mit wesentlich höherer Bandbreite auf der Basis von Gigabit- und Fast Ethernet im Aufbau.

Die meisten der wissenschaftlichen EDV-Aufgaben werden auf den lokalen Rechnern bearbeitet, große und sehr rechenintensive Projekte auf externen Höchstleistungsrechnern, wobei der Zugang über die Datennetze erfolgt.

### Abb. 68. Stefan Viehl, Leiter der Mechaniklehrwerkstatt, mit seiner Mannschaft.



## Werkstätten

Viele Messapparaturen, die für die Forschungsvorhaben des Instituts benötigt werden, sind nicht auf dem Markt erhältlich. Sie müssen also selbst gebaut werden, dazu sind gut ausgerüstete Werkstätten notwendig. So besitzt das Institut eine feinmechanische Werkstatt, in der in Zusammenarbeit mit den Wissenschaftlern Messinstrumente entstehen, die auch spezielle Anforderungen, wie sie beispielsweise durch die Verwendung in Satelliten, Flugzeugen oder Schiffen auftreten, erfüllen. Ein breites Tätigkeitsspektrum, vom Schweißen spezieller Werkstoffe, Schneiden großer Eisenmeteorite, Verspannen aller gängigen Metalle bis zur Galvanik, wird von den Mitarbeitern dieser Werkstatt gefordert.

Die zum Teil sehr komplizierten Glasapparaturen werden in der glastechnischen Werkstatt gefertigt. Graphische und fotografische Arbeiten für wissenschaftliche Dokumentationen werden im Zeichenbüro durchgeführt.

Das Institut beteiligt sich seit 1949 auch an der Lehrlingsausbildung. Der erste Lehrling ist heute noch in der mechanischen Werkstatt beschäftigt und begeht in diesem Jahr sein 50-jähriges Dienstjubiläum. Die Ausbildung zum Maschinenbaumechaniker erfolgt heute in der separaten Mechaniklehrwerkstatt. Im Rahmen der Ausbildung werden Übungswerkstücke angefertigt und institutsinterne Auftragsarbeiten ausgeführt. Die Auszubildenden erhalten weiterhin Fachausbildungen in CNC-Technik, Pneumatik/Hydraulik und Schweißtechnik, zum Teil in überbetrieblichen Lehrgängen. Die Mechaniklehrwerkstatt ging aus den Leistungswettbewerben der Handwerkerjugend bisher mit sieben Kammersiegern, vier Landessiegern und einem Bundessieger hervor.

Kommunikationselektroniker, die in der Elektronikgruppe ausgebildet werden, erhalten in der mechanischen Lehrwerkstatt die metalltechnische Grundausbildung. Des Weiteren werden in der Lehrwerkstatt Betriebspraktika für Schüler und Grundpraktika für verschiedene Studiengänge durchgeführt.

## Habilitationen, Dissertationen und Diplomarbeiten 1997/98

## Abteilung Biogeochemie

### Dissertationen

Amman, C.: On the applicability of relaxed Eddy Accumulation and common methods for measuring trace gas fluxes. Zürich 1998.

**Beck**, J.: Organische Säuren in der Atmosphäre. Untersuchungen zu Glyoxylsäure, Brenztraubensäure, Oxalsäure und weiteren organischen Säuren in der Gasphase und der wässrigen Phase von Wolken und Regen in der Troposphäre. Mainz 1998.

Gabriel, R.: Charakterisierung des pflanzlichen Apoplasten als Austauschfläche zwischen Pflanze und Atmosphäre am Beispiel von organischen Säuren. Frankfurt 1997.

Hilse, C.: DMSP-Gehalt und -Produktion der marinen Nanoalge Prymnesium parvum in Abhängigkeit von Umweltfaktoren und der Stoffwechselaktivität. Mainz 1998.

Kuhn, U.: Spurengasaustausch klimarelevanter reduzierter Schwefelverbindungen zwischen Biosphäre und Atmosphäre: COS Transfer der Flechten und anderer biotischer Kompartimente. Mainz 1997.

Schöfer, L.: Untersuchungen zur Abgabe von Ameisen- und Essigsäure sowie Form- und Acetaldehyd durch mediterrane Pflanzen an die Atmosphäre. Mainz 1997.

## Diplomarbeiten

Buchholz, G.: Modellierung von durch Menschen verursachten Waldbränden in borealen Wäldern der Region Krasnoyarsk (Sibirien) auf Basis logistischer Regressionsmodelle. Freiburg 1997.

Gerlach, C.: Die Auswirkungen von physiologischen Manipulationen auf die Emission von Ameisen- und Essigsäure sowie Form- und Acetaldehyd durch ausgewählte Laubbaumspezies unter Laborbedingungen. Mainz 1997.

**Resch**, **F**: Modellierung des Feuerverhaltens mit Hilfe eines geographischen Informationssystems und BEHAVE für die Sithonia-Halbinsel in Nordgriechenland. Freiburg 1997.

**Tennigkeit**, T.: Auswirkungen von Feuerausschluss auf Verjüngung, Bestandesstruktur, Oberboden und die Feueranfälligkeit von trockenen, degradierten Dipterocarpazeenwäldern in Westthailand. Freiburg 1997.

Teusch, N.: Austausch des klimarelevanten Spurengases Carbonylsulfid (COS) zwischen Böden und Atmosphäre. Mainz 1998.

Wagner,S.: Quantifizierung der Konzentration organischer Säuren in verschiedenen Blattmatrizes – Analyse-Möglichkeiten und Grenzen. Mainz 1997.

## Abteilung Chemie der Atmosphäre

### Habilitation

Peter, Th.: Microphysics and heterogeneous chemistry of polar stratospheric clouds. Mainz 1997.

### Dissertationen

Arnold, Th.: Die Rolle von Peroxyradikalen bei atmosphärischen Oxidationsprozessen. Mainz 1997.

Biermann, U.-M.: Gefrier- und FTIR-Experimente zur Nukleation und Lebensdauer stratosphärischer Wolken. Bielefeld 1998.

Campuzano-Jost, P.: Laboruntersuchungen zur atmosphärischen Chemie der Halogenverbindungen Methylhyperchlorit und Iodwasserstoff. Mainz 1997.

Fickert, S.: Laboruntersuchungen zur Freisetzung photoreaktiver Halogenverbindungen aus Seesalzaerosol. Mainz 1998.

Grendel, A.: Flugzeuggetragene Messungen stratosphärischer Spurenstoffe mittels DOAS in den Wintern 1992/93 bis 1994/95. Mainz 1997.

Koch, S.: Zur Photochemie von Methylglyoxal in der Gasphase. Mainz 1997.

Landgraf, J.: Modellierung photochemisch relevanter Strahlungsvorgänge in der Atmosphäre unter Berücksichtigung des Einflusses von Wolken. Mainz 1998.

Limbach, S.: HPLC-Analytik und anreichernde Probennahme zur Bestimmung der Verteilung von Alkylhydroperoxiden und  $H_2O_2$  in einigen troposphärischen Domänen. Mainz 1997.

Martínez-Harder, M.: Messungen von BrO und anderen Spurenstoffen in der bodennahen Troposphäre. Heidelberg 1998.

**Röckmann, Th.**: Measurement and Interpretation of <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>C, <sup>17</sup>O and <sup>18</sup>O Variations in Atmospheric Carbon Monoxide. Heidelberg 1998.

Schade, G.: CO-Emissionen aus abgestorbener, pflanzlicher Biomasse. Mainz 1997.

Steil, B.: Modellierung der Chemie der globalen Strato- und Troposphäre mit einem dreidimensionalen Zirkulationsmodell. Hamburg 1997.

Waibel, A.: Anomalien ozonchemisch relevanter Spurengase. Heidelberg 1997.

### Diplomarbeiten

Carstensen, M.: Erkennung der Phase polarer stratosphärischer Wolken aus SAM-II-Messungen. Hamburg 1998.

Colberg, Ch.: Ramanspektroskopie an individuellen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O-Aerosoltröpfchen in einer elektrodynamischen Teilchenfalle. Tübingen 1997.

Schöfer, H.: Meteorologische Analyse für Spurengasmessungen am Observatorium Izana (Teneriffa) unter Verwendung von Rückwärtstrajektorien. Mainz 1998.

## Abteilung Geochemie

## Dissertationen

Jaeckel, R: U-Pb Zirkon Datierungen von magmatischen und metamorphen Gesteinen der Zentralzone des Limpopo Gürtels und des nordöstlichen Kaapvaal Kratons, Südafrika. Mainz 1998.

Schramm, A: Uranium series and <sup>14</sup>C Dating of Lake Lisan (Paleo-Dead Sea) Sediments: Implications for <sup>14</sup>C Time-Scale Calibration and Relation to Global Paleoclimate. Göttingen 1997.

Tchameni, R.: Evolution tectono-magmatique à l'archéen et au paleoproterozoique du Craton du Congo. Region d'Ebolowa, Sud Cameroun. Paris 1998.

Tekley, M.: Petrology, Geochemistry and Geochronology of Neoproterozoic Magmatic Arc Rocks from Eritrea: Implications for Crustal Evolution in the Southern Nubian Shield. Mainz Dez. 1996.

Tschauner, O.: Stabilität und chemische Eigenschaften von Ni,Co:(Mg,Fe)SiO3-Perowskit. Köln 1997.

### Diplomarbeit

Buchwaldt, R.: Geochemistry, geochronology and isotopic investigation on the Galway Granite Batholith, Western Ireland. Mainz 1998.

### Abteilung Kosmochemie

## Habilitation

Off, U.: Isotopische Strukturen in interstellarem Siliziumkarbid und Rückstoßverluste bei Spallationsreaktionen: zum Lebensalter interstellarer Körner. Mainz 1997.

## Dissertationen

Bogdanovski, O.: Development of highly-sensitive techniques for Sm-Nd isotopic analysis and their application to the study of terrestrial and extraterrestrial objects. Mainz 1998.

Krestina, N.: Sm-Nd isotope system in individual chondrules from the different meteorites. Mainz 1998.



Veröffentlichungen, Dissertationen und Diplomarbeiten
# Personal und Ausgaben

#### Organisationsdiagramm







### Kooperationen mit Forschungseinrichtungen des Auslands



## Viele Wege führen zum Max-Planck-Institut für Chemie





#### Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut) Mainz

Joh.-J.-Becher-Weg 27 • 55128 Mainz • Telefon: (0 61 31) 3 05-0 • Telefax: (0 61 31) 3 05-3 88 E-Mail: pr@mpch-mainz.mpg.de • http://www.mpch-mainz.mpg.de