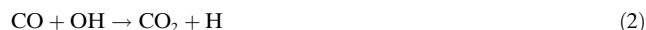
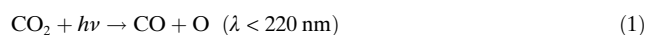


Ein umgekehrtes Ozonloch auf dem Mars

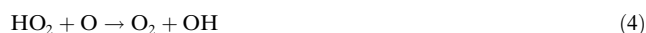
Jos Lelieveld*

Eiswolken · Heterogene Reaktionen ·
Marsatmosphäre · Ozon · Radikalreaktionen

Bis vor kurzem zeigten Atmosphärenchemiker kein besonders reges Interesse an unserem roten, eisigen Nachbarplaneten, dem Mars (Abbildung 1). Die dünne Marsatmosphäre, die sich aus 95 % CO₂, kleineren Mengen N₂, Ar und Spuren von O₂, CO und H₂O zusammensetzt, schien nicht mehr als eine aride und staubige Umgebung zu begünstigen. Ein interessanter Aspekt, der seit langem bekannt und geklärt ist, ist die photochemische Aufrechterhaltung der CO₂-Atmosphäre.^[1,2] Während solare ultraviolette (UV) Strahlung CO₂ photodissoziiert, wird der Prozess in umgekehrter Richtung durch aus Photodissoziation von Wasserdampf entstandene Hydroxylradikale (OH) kontrolliert:



Anschließend wird das OH durch folgende Vorgänge zurückgebildet:



(M ist ein „dritter Körper“ mit der Konzentration der umgebenden Atmosphäre). Anders als auf der Erde dringt die UV-Strahlung auf dem Mars durch den geringen Sauerstoff- und Ozongehalt tief in die Atmosphäre ein.^[3]

Dies ist jedoch nicht die ganze Geschichte. Neue Satellitendaten der Marsatmosphäre lieferten wichtige Informationen bezüglich der Spurengasverteilung, wodurch das wissenschaftliche Interesse neu geweckt wurde. Das Hauptaugenmerk lag auf Reaktionen der Gasphase, die in ein Chemie-Klima-Modell eingebunden wurden.^[4] Des Weiteren wurden große Fortschritte bei der Modellierung des atmosphärischen Wasserkreislaufs, inklusive der Eiswolken, erzielt.^[5] Vor kurzem durchgeführte Modellrechnungen, die auch heterogene Reaktionen auf Eispartikeln berücksichtigen, deuten darauf hin, dass die Kombination dieser Prozesse eine wichtige Rolle bei der Kontrolle der Stabilität und der Zusammensetzung der Marsatmosphäre spielt.^[6] Dieses Highlight stellt die Bedingungen auf dem Mars und der Erde im Hinblick auf diese Entdeckungen gegenüber und enthüllt einige verblüffende Eigenschaften.

Beim Vergleich der beiden Planeten entdecken wir sowohl auffällige Ähnlichkeiten als auch Unterschiede. Die Rotationszeiten (Sols) betragen jeweils ungefähr 24 Stunden, wobei die Jahreszeiten auf dem Mars fast doppelt so lang sind wie auf der Erde. Die planetaren Umlaufzeiten rufen Instabilitäten in den atmosphärischen Hadley-Zirkulationen hervor, die dadurch in Zellen zerfallen (Abbildung 2). Auch die Neigungswinkel der Rotationsachsen (Obliquitäten) sind mit ca. 24° sehr ähnlich, wobei die Exzentrizität des Marsorbits um die Sonne (0.093) im Vergleich zur Erde (0.017) viel größer ist. In einem exzentrischen Orbit (d.h. eher elliptisch als kreisförmig) heißt der Zeitpunkt, zu dem der Planet der Sonne am nächsten ist, Perihel und der der größten Entfernung Aphel.

Auf dem Mars ist der atmosphärische Treibhauseffekt gering und die Amplitude des jahreszeitlichen Kreislaufs groß, sodass die Winter im Aphel, besonders über dem Südpol, extrem kalt sind. Die dünne Marsatmosphäre hat eine geringe Wärmekapazität und reagiert aus diesem Grund sehr empfindlich auf Veränderungen der Sonneneinstrahlung. Auf der Erde beträgt die durchschnittliche Oberflächentemperatur 288 K, auf dem Mars dagegen 222 K. Während der kalten Jahreszeit friert ein Teil der CO₂-Atmosphäre des Mars zu

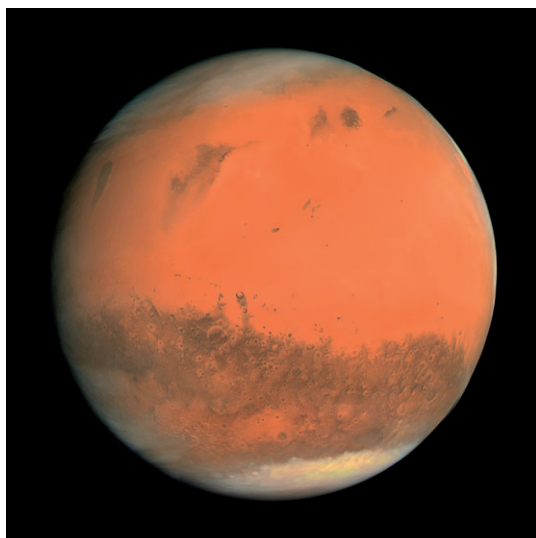


Abbildung 1. Farbechte Abbildung des Mars, die die Eiskappen des Südpols und dünne Eiswolken zeigt (Foto ESA).

[*] Prof. Dr. J. Lelieveld
Max-Planck-Institut für Chemie
Postfach 3060, 55020 Mainz (Deutschland)
E-Mail: lelieveld@mpch-mainz.mpg.de
Homepage: <http://www.mpch-mainz.mpg.de>

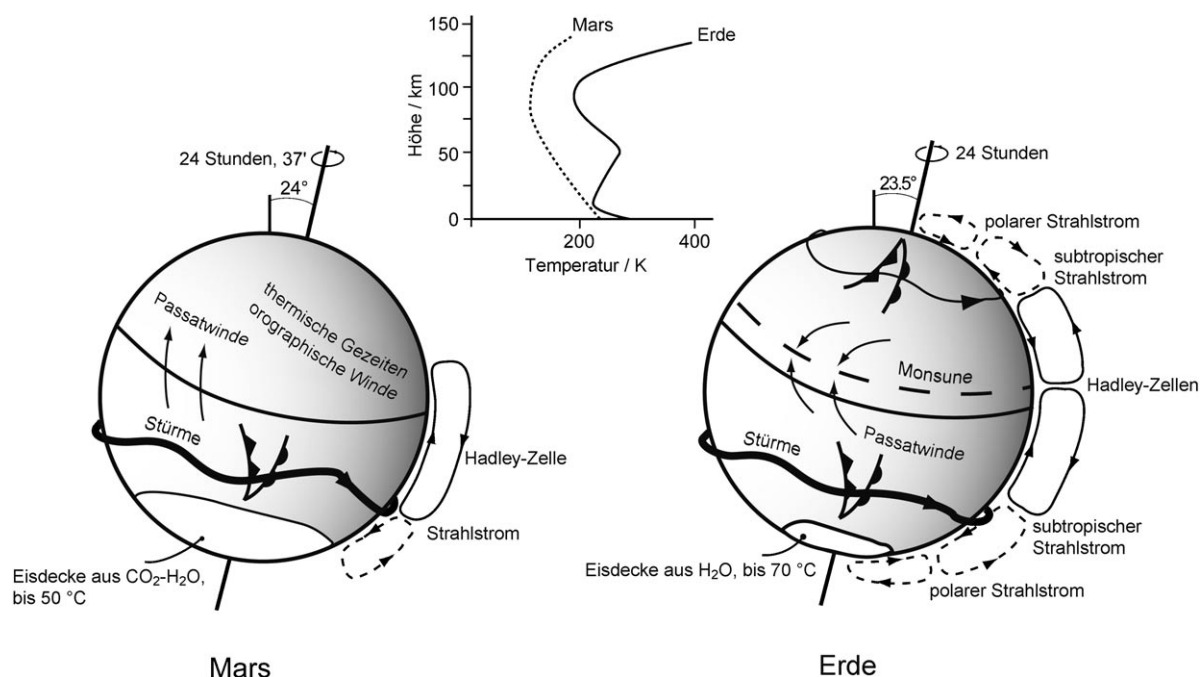


Abbildung 2. Einige planetare und atmosphärische Charakteristiken während des Sommers auf der nördlichen Hemisphäre.

polaren Eiskappen ($T \approx 125 \text{ K}$) aus, was einen atmosphärischen Druckabfall von 25 % verursachen kann.

Sowohl auf der Erde als auch auf dem Mars spielt Wolkenbildung eine wichtige Rolle für den Wasserkreislauf und die atmosphärische Zusammensetzung. Obwohl unsere Atmosphäre sehr viel feuchter ist als die des Mars, führen Kälte und geringe Dichte dort zu einer hohen relativen Feuchtigkeit, sodass reichlich Eiswolken vorhanden sind. Marswolken kommen besonders häufig über den Polen (man spricht von polaren „Abdeckhauben“) und über den hohen vulkanischen Gebirgen vor.^[7] Der höchste Berg ist der Olympus Mons, der ungefähr hundertmal so groß ist wie der höchste irdische Vulkan und fast dreimal so hoch wie der Mount Everest. Auf beiden Planeten sind solch hohe Berge regelmäßig in eine Wolkendecke gehüllt. Des Weiteren entsteht während des Marsaphels in dem aufwärtsgerichteten Zweig der Hadley-Zirkulation ein ausgedehnter äquatorialer Wolkengürtel.

Auf dem Mars betragen die Radien der Eiswolkenpartikel typischerweise wenige Mikrometer. Auf der Erde sind sie mit bis zu $100 \mu\text{m}$ viel größer. In sehr kalten Regionen, einschließlich der unteren Stratosphäre, können sie jedoch ähnlich klein sein. Auf der Erde bestehen die polaren Stratosphärenwolken (PSCs) aus Salpetersäuretrihydrat, das bei Temperaturen unter 195 K auf Schwefelsäureaerosolen kristallisiert. Vor allem über der Antarktis kondensiert unter extrem kalten Bedingungen im Winter zusätzliches Wasser in die PSCs, sodass die Partikel auf einige zehn Mikrometer anwachsen können. Wie weiter unten detailliert beschrieben wird, spielen die PSCs eine entscheidende Rolle bei der Entstehung des Ozonlochs.

Im unteren Bereich unserer Atmosphäre können flüssige Wassertropfen nur unterhalb 235 K gleichmäßig gefrieren, bei höheren Temperaturen sind dagegen Eiskeime nötig. Wüstenstaubpartikel sind als Eiskeime besonders effizient.^[8] Da

es auf dem Mars reichlich Staubpartikel gibt (Abbildung 3), ist es wahrscheinlich, dass sie auf ähnliche Weise als Keime dienen, an denen sich der Wasserdampf kondensiert. Da die wachsenden Partikel Wassermasse anhäufen, nimmt ihre Fallgeschwindigkeit zu, was dabei hilft, Staub aus der Marsatmosphäre zu entfernen.

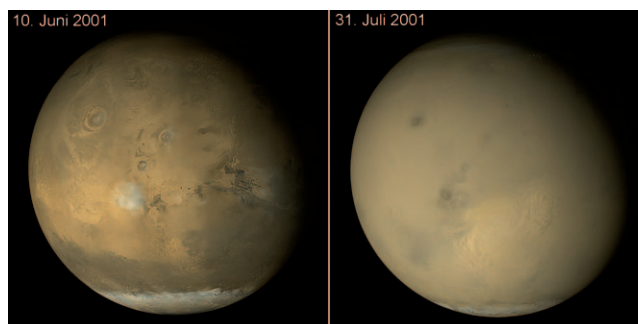


Abbildung 3. Am Ende des Marswinters entstehen weitverbreitete Staubstürme, die den kompletten Planeten verdunkeln können (Foto NASA).

Auf dem Mars beträgt die durchschnittliche Säulendichte des Ozons weniger als eine Dobson-Einheit (DU, Dobson unit), was $< 10 \mu\text{m O}_3$ bei Standardbedingungen (STP) entspricht ($1 \text{ DU} = 2.69 \times 10^{20} \text{ Moleküle m}^{-2}$ bzw. $0.447 \text{ mmol O}_3 \text{ m}^{-2}$). In der Stratosphäre der Erde (in $10\text{--}50 \text{ km}$ Höhe) ist die O_3 -Säule als Folge der Photodissoziation von O_2 um mehr als zwei Größenordnungen dicker, typischerweise ca. 300 DU (3 mm O_3 bei STP). Auf dem Mars entsteht O_3 aus der Photodissoziation von CO_2 und O_2 und anschließende Rekombination von O-Atomen mit O_2 . Die von der Europäischen Raumfahrtbehörde (ESA) durchgeführte Mars-Express-

Mission beobachtet Ozon über viele Breiten- und Längengrade hinweg. Die Messungen zeigen starke räumliche und jahreszeitliche O₃-Gefälle, wobei das globale Maximum im Aphel und das Minimum im Perihel liegt.^[9] Entlang des Äquators und in mittleren Breiten beträgt die Dichte der O₃-Säule normalerweise weniger als 0.3 DU, wohingegen sie in der Nähe der Pole bis zu 3 DU erreichen kann.

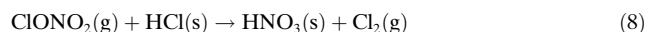
Auf der Erde hat die O₃-Produktion in der oberen äquatorialen Stratosphäre ihr Maximum, die Säulendichte dagegen ist über den Polen am größten. Dieses Paradox erklärt sich durch den meridionalen Transport innerhalb der Brewer-Dobson-Zirkulation und der Absenkung über den Polen. Ursache hierfür wiederum ist das Äquator-Pol-Gefälle bei der Absorption von Sonnenstrahlung innerhalb der Ozonschicht und die Brechung von Wellen, die sich von der Troposphäre her ausbreiten. Die Erwärmung durch die Sonne erklärt auch das umgekehrte Temperaturprofil in einer Höhe zwischen 10 und 50 km (Abbildung 2). Die Temperaturinversion zwischen der unteren Atmosphäre (Troposphäre) und der Stratosphäre schränkt die Vermischung zwischen diesen Schichten ein. Auf dem Mars gibt es kein Äquivalent zu dieser ausgeprägten Schichtung, dort bestimmt Konvektion die Mischungshöhe von Wasserdampf bis zur Hygropause.

Bereits seit langem gelten anthropogene Emissionen von Stickoxiden und Halogenkohlenwasserstoffen als Gefahr für die Ozonschicht der Erde. Hierbei lag das Augenmerk zu Beginn auf der Chemie der Gasphase.^[10,11] Die Ursache für den O₃-Rückgang sind katalytische Zyklen, wie z. B.:



Es gibt eine Reihe von Paaren, die die Rolle des X/XO übernehmen können, z. B. H/OH, OH/HO₂, NO/NO₂, Cl/ClO, Br/BrO. Ferner können Wechselwirkungen zwischen XO-Verbindungen unterschiedlicher chemischer Familien die Effizienz des O₃-Verlusts erhöhen. Da die O- und X-Atome durch Photodissoziationsreaktionen entstehen, geht der Ozonverlust während der Polarnacht relativ langsam vonstatten.

Bei Abwesenheit der polaren Stratosphärenwolken verbinden sich mehrere der X- und XO-Arten zu inaktiven „Reservoirs“, wie HNO₃, HCl und ClONO₂, die mithilfe der Brewer-Dobson-Zirkulation in die Troposphäre transportiert und dort durch Ausfällung entfernt werden können. Die kalten antarktischen Bedingungen begünstigen jedoch die Bildung von polaren Stratosphärenwolken, die aus den „Reservoirs“ heterogen aktives Chlorgas freisetzen und Stickoxide entfernen, z. B. durch:^[12]



Im Winter sammelt sich das freigesetzte gasförmige Cl₂ in der unteren Stratosphäre an. Während des polaren Sonnenaufgangs im Frühjahr photodissoziiert es sehr schnell, was zu

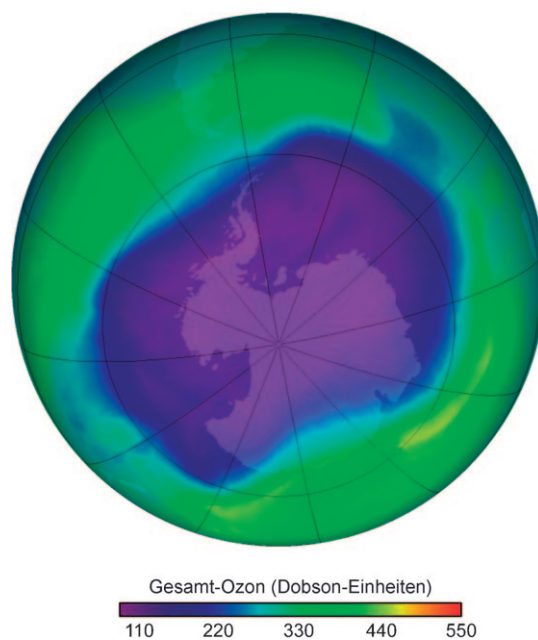


Abbildung 4. Ein Rekordverlust von rund 40 Millionen Tonnen Ozon wurde im australen Frühjahr 2006 über der Antarktis gemessen (NASA/Ozone Monitoring Instrument).

einem dramatischen Ozonrückgang über dem antarktischen Kontinent führt (Abbildung 4).

Viele der in der stratosphärischen Ozonchemie untersuchten Reaktionen werden in photochemischen Modellen der Marsatmosphäre angewendet (ausgenommen die zu vernachlässigende Chlorgaschemie). Wieder lag das anfängliche Augenmerk auf der Gasphasenchemie. Die gute Übereinstimmung zwischen den modellierten und beobachteten CO-Konzentrationen wurde als Hinweis darauf interpretiert, dass es nicht nötig sei, auch heterogene Prozesse mit einzubeziehen,^[13] was jedoch für Diskussionsstoff sorgte.

Wasserdampf ist die primäre Quelle für HO_x-Radikale (H, OH, HO₂), und seine Häufigkeit ist mit der von Ozon antikorreliert, aufgrund von Reaktionen wie:



Die Modellergebnisse hängen sehr empfindlich von der H₂O-Konzentration ab. Früher war es üblich, Wasserdampfprofile lediglich vorzugeben, seit kurzem werden sie aber explizit durch Chemie-Klima-Modelle simuliert.^[4,5] Jedoch müssen noch immer Wolkenparameter angepasst werden, um die Übereinstimmung mit den Beobachtungen zu verbessern.^[6] Eine Schwäche der Modelle besteht darin, dass die unter Erdbedingungen gemessenen Reaktionskoeffizienten für den Mars möglicherweise nicht angewendet werden können.^[6,14] In den Anfangszeiten der Stratosphärenozonforschung behinderten schlecht charakterisierte Reaktions-

kinetiken und spekulative Extrapolationen auf atmosphärische Bedingungen die Forschungen auf diesem Gebiet. Laboruntersuchungen unter Marsbedingungen bei Temperaturen zwischen 100–200 K werden ganz klar benötigt.

Die neuen Messungen der Marsatmosphäre durch Satelliten und leistungsstarke Teleskope belegen, dass in hohen Breiten die O₃-Schwankungen groß sein können.^[9] Interessanterweise wurden zwei Ozonschichten entdeckt, eine nahe der Oberfläche über den Polen und eine in einer Höhe zwischen 30 und 60 km, einer trockenen Region oberhalb der Hygropause.^[15] Die obere Schicht erscheint nur bei Nacht, wenn keine HO_x-Radikale vorhanden sind und O-Atome mit molekularem Sauerstoff rekombinieren. Sie erreicht ihre maximale Tiefe während des Aphels und ein Minimum der Tiefe während des Perihels, wenn die feuchte Region bis in große Höhen reicht. Die untere Ozonschicht reagiert empfindlich auf die Häufigkeit an Wasserdampf in Oberflächennähe. Die Daten zeigen auch, dass die Antikorrelation zwischen H₂O und O₃ über den Polen besonders auffällig ist.

Während die Chemie-Klima-Modelle, die nur die Gasphasenchemie berücksichtigen, für den Mars einen jahreszeitlichen O₃-Kreislauf über den Polen simulieren, kann die große Amplitude nur durch die Einbeziehung heterogener Reaktionen auf Eiswolken reproduziert werden.^[6] Mehrere Effekte überlagern sich. Im Sommer wird durch die abschmelzenden Eiskappen Wasserdampf freigesetzt,^[9] und die Photochemie produziert effizient O₃-zerstörende HO_x-Radikale. Umgekehrt führen im Winter und Frühjahr die niedrigen Temperaturen zur Bildung von Wolken, die bis zu 30 % der Wassersäule aufnehmen. Hierdurch wird die Quelle für Radikale zusätzlich gemindert.^[7] Des Weiteren bieten die Eiswolken eine Oberfläche für heterogene Ausfällung von HO_x.^[6] Diese Bedingungen mindern die Effektivität der chemischen Senke, sodass die O₃-Konzentration über den Polen stark zunimmt. Da so während des trockenen Winters und Frühjahrs auf dem Mars ein ausgeprägtes O₃-Maximum entsteht und im Sommer Ozon zerstört wird, ist der zeitliche Ablauf dem auf der Erde gerade entgegengesetzt.

Ganz klar ist die Atmosphärenchemie auf dem Mars äußerst interessant. Sie könnte wichtige Hinweise für die Bedingungen auf der Erde bei niedriger Halogenbelastung und durch hohe CO₂-Konzentrationen verursachte niedrige stratosphärische Temperaturen liefern.

Online veröffentlicht am 14. November 2008

- [1] M. B. McElroy, T. M. Donahue, *Science* **1972**, 177, 986–988.
- [2] T. D. Parkinson, D. M. Hunten, *J. Atmos. Sci.* **1972**, 29, 1380–1390.
- [3] C. A. Barth, C. W. Hord, A. I. Stewart, A. L. Lane, M. L. Duck, G. P. Anderson, *Science* **1973**, 179, 795–796.
- [4] F. Lefèvre, S. Lebonnois, F. Montmessin, F. Forget, *J. Geophys. Res. [Planets]* **2004**, 109, E07004.
- [5] F. Montmessin, F. Forget, P. Rannou, M. Cabane, R. M. Haberle, *J. Geophys. Res. [Planets]* **2004**, 109, E10004.
- [6] F. Lefèvre, J.-L. Bertaux, R. T. Clancy, T. Encrenaz, K. Fast, F. Forget, S. Lebonnois, F. Montmessin, S. Perrier, *Nature* **2008**, 454, 971–975.
- [7] N. Mateshvili, D. Fussen, F. Vanhellemont, C. Bingen, J. Dodion, F. Montmessin, S. Perrier, E. Dimarellis, J.-L. Bertaux, *J. Geophys. Res. [Planets]* **2007**, 112, E07004.
- [8] P. J. DeMott, K. Sassen, M. R. Poellot, D. Baumgardner, D. C. Rogers, S. D. Brooks, A. J. Prenni, S. M. Kreidenweis, *Geophys. Res. Lett.* **2003**, 30, 1732.
- [9] S. Perrier, J. L. Bertaux, F. Lefèvre, S. Lebonnois, O. Korablev, A. Fedorova, F. Montmessin, *J. Geophys. Res. [Planets]* **2006**, 111, E09S06.
- [10] P. J. Crutzen, *Pure Appl. Geophys.* **1973**, 106–108, 1385–1399.
- [11] M. J. Molina, F. S. Rowland, *Nature* **1974**, 249, 810–812.
- [12] S. Solomon, R. R. Garcia, F. S. Rowland, D. J. Wuebbles, *Nature* **1986**, 321, 755–758.
- [13] H. Nair, M. Allen, A. D. Anbar, Y. L. Yung, *Icarus* **1994**, 111, 124–150.
- [14] V. A. Krasnopolsky, *Icarus* **2006**, 185, 153–170.
- [15] S. Lebonnois, E. Quémerais, F. Montmessin, F. Lefèvre, S. Perrier, J.-L. Bertaux, F. Forget, *J. Geophys. Res. [Planets]* **2006**, 111, E09S05.