

Dr. Reinhard Fischer

Skript zum Grundkurs Hauptphase

System Erde

Feuer, Wasser, Erde, Luft

Teil II



Inhalt:

Teil 1 Evolution der Atmosphäre

Allgemeine Zielsetzung und Begründung

Sachinformationen

1	GRUNDLEGENDE INFORMATIONEN	
1.1	Überblick	
1.2	Die Gashölle der erkaltenden Erde.....	6
1.3	Die Bildung der primordialen Atmosphäre.....	7
1.4	Umwandlung zur zweiten Atmosphäre.....	8
1.5	Umwandlung zur dritten Atmosphäre.....	8
1.6	Entstehung einer vierten Atmosphäre	9
1.7	Bildung der Sauerstoff - Atmosphäre durch biotische Vorgänge.....	10
1.8	Entstehung einer fünften Atmosphäre.....	12
1.9	Chemische Evolution	14
2	VERTIEFENDE INFORMATIONEN	
2.1	Die Flucht atmosphärischer Gase in den Weltraum.....	22

Teil 2 Struktur und Eigenschaften der heutigen Atmosphäre

1	GRUNDLEGENDE INFORMATIONEN	
1.1	Struktur der heutigen Atmosphäre	28
1.2	Die Einteilung der Stockwerke.....	29
1.3	Die globale Dynamik der Atmosphäre.....	32
1.4	Mesoskalige Dynamik und Fronten.....	35
1.5	Lokale Phänomene und Schichtungen.....	37
1.6	Chemie der Stratosphäre.....	41
1.7	Chemie der Troposphäre.....	46
2	VERTIEFENDE INFORMATIONEN	
2.1	Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung.....	49
2.2	Erläuterungen zur Infrarot-Spektroskopie.....	54
2.3	Chemische Kinetik der stratosphärischen Ozonreaktionen.....	56

Baustein 1: Berechnung der Fluchtgeschwindigkeit von Gasen

Baustein 2: Energiegewinn bei Stoffwechselprozessen

Teil 1 Evolution der Atmosphäre

Allgemeine Zielsetzungen und Begründungen

Die uns heute in ihrer Zusammensetzung gewohnte Atmosphäre ist in der geologischen Zeitskala sehr großen Schwankungen in ihrer Zusammensetzung unterworfen gewesen. Insbesondere der Sauerstoffanteil, der als Voraussetzung für höheres Leben angesehen wird, konnte sich erst nach der Entstehung des Lebens in einem langsamen Prozess entwickeln. Auch die Entstehung der Verwitterung und damit des Gesteinskreislaufes setzte als Rahmenbedingung eine bestimmte Atmosphäre innerhalb des Temperaturbereichs von flüssigem Wasser, also zwischen 0° und 100°C voraus.

Zum Verständnis der Wechselbeziehungen der Atmosphäre zu den anderen Kompartimenten im System Erde ist immer auch die geologisch - historische Perspektive erforderlich, die sich durch den Begriff: Evolution der Atmosphäre ausdrückt.

Sachinformationen

1 Grundlegende Informationen

1.1 Überblick

"Nirgendwo ist das Konzept der Erde als System, das Biologie, Geologie, Hydrologie und Atmosphärenwissenschaft eng miteinander verzahnt, besser dargestellt als in der Geschichte der Entstehung und Evolution der Erdatmosphäre." (P.J.Crutzen)[1]
Sicher sind dazu auch chemische und physikalische Grundlagen für ein Verständnis dieser Vorgänge unabdingbar.

Mit der Entwicklung der Sonne von einem jungen zu einem erwachsenen Stern begann ein Prozess, bei dem sich Staub und Gase des die Sonne umgebenden solaren Nebels gravitativ zu Planeten verdichteten. Neben den Planeten entstanden zudem eine Reihe kleinerer Körper mit gewöhnlich äußerst störanfälligen Umlaufbahnen. Wie sich aus theoretischen Analysen schließen lässt, fand der Zusammenbruch des solaren Nebels und die Ansammlung, in der die Erde und andere Planeten entstanden, innerhalb eines geologisch kurzen Zeitraums von etwa 50 bis 100 Millionen Jahren statt.

Die scheinbar ähnlichen Ausgangsbedingungen führten jedoch zu außerordentlich unterschiedlichen Planeten. Die besonderen Voraussetzungen der Atmosphärenentwicklung der Erde lassen sich gut erkennen im Vergleich mit den Atmosphären der Nachbarplaneten. Weltraum- und bodengestützte Beobachtungen aus den letzten zwei Jahrzehnten liefern uns viele Informationen über die derzeitigen Atmosphären der Planeten unseres Sonnensystems.

Tab. 1: Physikalische und chemische Daten der Erde und ihrer Nachbarn
(T.Graedel, P.Crutzen, Chemie der Atmosphäre, Heidelberg, 1998)

Eigenschaft	Venus	Erde	Mars
Gesamtmasse (10^{27} g)	5	6	0,6
Radius (km)	6049	6371	3390
Masse der Atmosphäre (Verhältnis)	100	1	0,06
Abstand zur Sonne (10^6 km)	108	150	228
Solarkonstante (W m^{-2})	2613	1380	589
Albedo (%)	75	30	15
Wolkenbedeckung (%)	100	50	variabel
effektive Strahlungstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	-39	-18	-56
mittlere Oberflächentemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	427	15	-53
Treibhauserwärmung ($^{\circ}\text{C}$)	466	33	3
N_2 (%)	< 2	78	< 2,5
O_2 (%)	< 1 ppmv	21	< 0,25
CO_2 (%)	> 98	0,035	> 96
H_2O (Bereich, %)	$0,3-1 \times 10^{-4}$	$3-4 \times 10^{-4}$	< 0,001
SO_2	150 ppmv	< 1 ppbv	nichts
Wolkenzusammensetzung	H_2SO_4	H_2O	Staub, H_2O , CO_2

Tabelle 1 vergleicht einige der Merkmale der Erde und der erdähnlichen Planeten. Venus und Mars. Auf der Grundlage einfacher Strahlungsüberlegungen aus der Entfernung zur Sonne und der Radien sollte es auf der Venus warm, auf der Erde kühler und noch kühler auf dem Mars sein. Die genannten Strahlungstemperaturen berücksichtigen jedoch schon zusätzlich die sehr unterschiedliche Albedo (Rückstrahlung), so dass damit die Erde die höchste Strahlungstemperatur (Temperatur aus der Differenz von Einstrahlung und Abstrahlung ohne Treibhauseffekt) hat.

Wie diese Daten andeuten, weisen die drei Planeten heute sehr unterschiedliche chemische und klimatische Bedingungen auf. Im Vergleich zur Erdatmosphäre verfügt die Venus über eine geringere Menge Wasser, weitaus weniger N_2 und O_2 , über eine sehr hohe Kohlendioxidkonzentration und eine sehr hohe relative Schwefeldioxidkonzentration. In der Marsatmosphäre ist ebenfalls Kohlendioxid dominant; sie besitzt nur geringe N_2 - und O_2 - Anteile, sehr wenig Wasser und keinen nachweisbaren Schwefel. Die Oberflächentemperaturen unterscheiden sich dramatisch: Die Venus ist ca. 400 Grad wärmer als die Erde und der Mars wesentlich kälter.

Sind diese Unterschiede lediglich das Ergebnis der relativen Positionen der Planeten zur Sonne? Wahrscheinlich hängen die Unterschiede teilweise mit der Speicherung flüchtiger Substanzen (H_2O , C, Cl, S und N) durch die festen Partikelkörnchen zusammen, die sich bei der Bildung der Planeten anhäuften. Bei der Bildung sonnennaher Planeten war es aufgrund der hohen Temperaturen weniger wahrscheinlich, dass hydrierte Verbindungen wie Talk $[\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$ und Serpentin $[\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ entstanden. Daher bildete sich wohl die Venus mit wenig Wasser, die Erde mit mehr und Mars mit noch mehr. Temperaturen und Mineraluntersuchungen legen nahe, dass Venus und Erde ursprünglich über gleiche Mengen an CO_2 , Cl und S verfügten, während Mars mehr S und Cl als die Erde hatte, aber relativ weniger Kohlendioxid, CO_2 . Als die Planeten entstanden waren, konnte die Verflüchtigung der Gase fortschreiten. Dieser Prozess verstärkt sich bei hohen Temperaturen und die Venus entgaste (das heißt, sie gab Gase aus ihrem

Inneren ab) vermutlich in größerem Ausmaß als die Erde. Da die Venus wenig Wasser enthielt, bestand ein großer Volumenanteil der Entgasung aus Kohlendioxid, CO_2 und Schwefeldioxid, SO_2 . Solch große Mengen an CO_2 wurden sofort zu effizienten Strahlungsabsorbern und verursachten ein "unkontrolliertes" planetarisches Treibhaus. Ohne die Existenz von Wasser, mit dem das CO_2 hätte gelöst werden können, und ohne Pflanzen und Tieren, die es hätten wiederverwerten können, stabilisierte sich das Treibhaus auf der Venus bei sehr hohen Werten, die zu warm waren für Leben, wie wir es kennen.

Das andere Extrem stellte sich auf dem Mars ein. Obwohl wegen der niedrigen Temperaturen nur geringe Entgasung auftrat, war das Kohlendioxid anscheinend niemals in ausreichender Menge vorhanden, um einen größeren Treibhauseffekt hervorzurufen. Der kalte Planet konnte nicht viel seines Wasserdampfes, des wichtigsten Treibhausgases auf der Erde, verflüchtigen und ohne Wasser konnten sich viele der Lösungs- und Niederschlagsprozesse, die das Erdklima so gastfreundlich machen, nicht entwickeln.

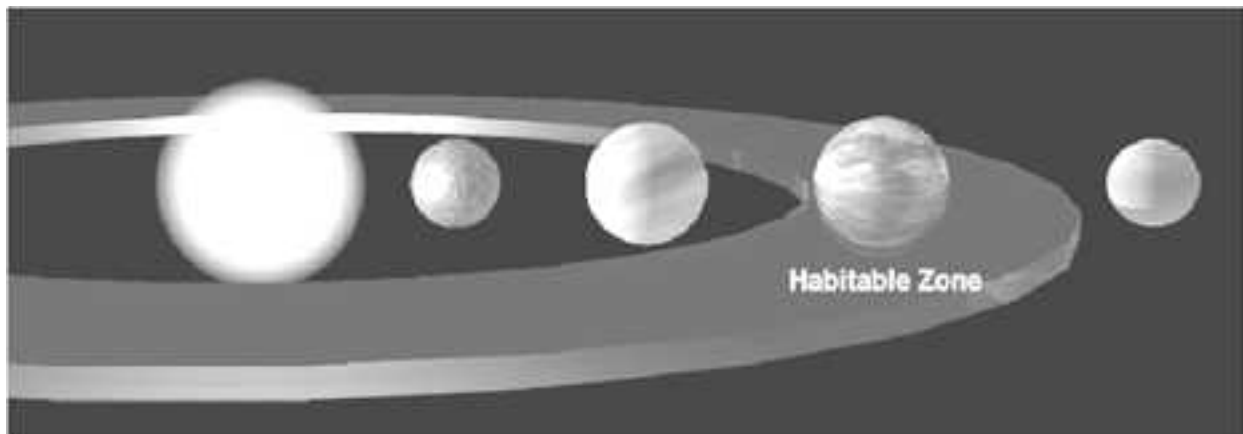


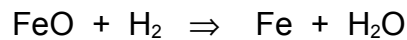
Abb. 1: Habitable Zone eines Planeten. Sie ist definiert als der Bereich, in dem die Aufheizung durch den zentralen Stern für eine Oberflächentemperatur sorgt, bei dem Wasser weder vollständig gefriert noch vollständig verdampft.

(T.E.Morris, Principles of Planetary Biology, 1999)

Die Erde war also vor allem bei ihrer Geburt begünstigt. Ihre frühe Atmosphäre wurde sehr wahrscheinlich bedeutend beeinflusst von dem Übergewicht an Wasserstoffatomen im ursprünglichen solaren Nebel. Wegen hoher Wasserstoffüberschüsse zeichnen sich sogar nahezu alle Teile des Sonnensystems durch reduzierende Bedingungen aus, anstelle der oxidierenden Bedingungen, die jetzt auf der Erde vorherrschen. Doch woher kommt unsere oxidierende Atmosphäre ?

Mit ansehnlichen Wasservorräten versorgt, die in ihren sich verfestigenden Partikeln eingeschlossen waren, befand sich die Erde in passender Entfernung zur Sonne, damit das Wasser in flüssiger Form auftreten konnte. Sogar bei einem solchen Wasservorrat war anscheinend zusätzlich ein sehr sensitives Konzentrationsgleichgewicht einer bestimmten Menge von im Infrarotbereich absorbierenden Gasen nötig, um die grundlegenden Merkmale des Erdklimas herzustellen und zu erhalten. Kohlendioxid war vorhanden, um die Oberflächentemperaturen im Flüssigwasserbereich aufrechtzuerhalten. Die anderen wichtigen Bestandteile waren Stickstoff, N_2 , Wasserstoff, H_2 und Wasser, H_2O , und in geringeren Mengen Wasserstoffsulfid, H_2S , Ammoniak, NH_3 , und Methan, CH_4 . Es gab ursprünglich keinen freien Sauerstoff, O_2 . Aufgrund von großen Eisenoxid-Vorkommen, nimmt man an, dass sich zusätzliches Wasser durch einen Prozess

bildete, den man in einer Formel vereinfacht ausdrücken kann als



wobei das Wasser an der Oberfläche oder in der Atmosphäre blieb und sich das elementare Eisen allmählich im heißen Kern ansammelte.

Früh im Entwicklungskreislauf des Planeten und in einer Atmosphäre, wie der oben beschriebenen, tauchten die ersten Lebensformen auf. Diese Lebensformen waren anaerobe Bakterien, die sich dadurch mit Energie versorgten, dass sie Moleküle unter sauerstofffreien Bedingungen zerlegten. Allmählich, vor etwa 3,5 bis 3,8 Milliarden Jahren, begannen einige der Bakterien mit der Entwicklung einer Photosynthesefähigkeit, bei der die sauerstofffreien Moleküle durch Wasser ersetzt wurden. Der Wasserstoff des Wassers konnte nun dafür verwendet werden, für die Bakterien selbst nützliche Moleküle zu bilden, wie zum Beispiel Formaldehyd, HCHO , als einfachstes energiespeicherndes Molekül. Der molekulare, freie Sauerstoff war ein Abfallprodukt, das letztlich in die Atmosphäre entwich. Der Prozess der Photosynthese kann dargestellt werden als



Freier Sauerstoff konnte überdies langsam durch die Photodissoziation (Spaltung durch energiereiche Strahlung) von Wasserdampf in der Atmosphäre entstehen, gefolgt vom thermalen Verlust der leichten Wasserstoffatome an das Weltall in der Exosphäre oberhalb etwa 500 km Höhe (siehe vertiefende Informationen 2.2.1). Lange Zeit wurde der in Bodennähe und im Wasser freigegebene Sauerstoff sofort dadurch aufgebraucht, dass sich die überschüssigen Eisenionen im Wasser lösten, dort oxidiert wurden und sich als schwerlösliche Oxide ablagerten.



Dieser Vorgang spiegelt sich in den uralten „Rotbett“-Ablagerungen von oxidiertem Eisen wider. Allmählich wurde die Sauerstoffproduktion schneller und die Meere verarmten an gelösten Eisenionen, so dass sich Sauerstoff im Wasser anreichern konnte und auch in geringen Mengen in die Atmosphäre gelangte. Dort wurde er wieder von reduzierenden Eisenmineralien zur Oxidation aufgebraucht. Erst nachdem die Produktion höher war als der Verbrauch durch geologische Prozesse, mit denen reduzierende Eisenablagerungen an die Erdoberfläche gelangten, begann die Ansammlung von Sauerstoff in der Atmosphäre.

Diese Veränderung verursachte eine biologische Revolution: Einerseits war die nun sauerstoffreiche Atmosphäre tödlich für die meisten existierenden Lebewesen, andererseits stimulierte sie die Entwicklung von Spezies, die den Sauerstoff und damit die Sonnenstrahlung viel effektiver als vorher nutzen konnten. Diese Entwicklungsgeschichte des molekularen Sauerstoffs wurde aus den chemischen Zusammensetzungen datierter Gesteine abgeleitet.

Durch die Konzentrationserhöhung von O_2 durch niederes Leben konnte allmählich das für die Absorption der zerstörerischen, harten UV-Strahlung wichtige Gas Ozon (O_3) entstehen und die Entstehung höheren Lebens an Land ermöglichen.

Die Stationen werden nun im Einzelnen verdeutlicht:

1.2 Die Gashölle der erkaltenden Erde

Bei der Abkühlung des solaren Gasnebels kondensierten zuerst kleine feste Aggregate aus den Elementen oder Verbindungen mit den höchsten Verdampfungstemperaturen in der Nähe des Schwerpunktes der solaren Wolke. Damit unterschieden sich die inneren, erdähnlichen Planeten von den äußeren

Gasplaneten. Bei fortschreitender Abkühlung wurde auch ein geringer Anteil flüchtiger Stoff kondensiert, wobei die Edelgase und andere sehr flüchtige Bestandteile - wie H_2 , NH_3 , CH_4 - im solaren Nebel verblieben. Hinweise auf die Zusammensetzung dieser Urkondensate, aus denen wohl die inneren Planeten - also auch die Erde - gebildet wurden, finden sich bei den heute noch niedergehenden Meteoriten in der Klasse der Steinmeteorite, den Chondriten. Bei ihnen kann man eine starke Abreicherung der flüchtigen Elemente gegenüber der durchschnittlichen Elementverteilung der Sonne finden.

Tab. 2: Abreicherungsfaktoren flüchtiger Stoffe in Chondriten und der Erde gegenüber der Sonne, bezogen auf Silicium
(Ch.Junge, Die Entwicklung der Erdatmosphäre, Mainz)

Neon	10^{-10}
Argon	10^{-9}
Krypton	10^{-8}
Xenon	10^{-8}
H	10^{-7}
N	10^{-5}
C	10^{-4}
z.B. Pb, Cl, Na, Mn,	$10^{-1} - 10^{-2}$

Wäre eine solche Abreicherung nicht geschehen, würde die Erde eine Atmosphäre aus Neon, den schweren Edelgasen und Stickstoff mit einem Gesamtdruck von ca. 10^6 Atmosphären besitzen.

Die dennoch vorhandenen leichteren Gase H_2 und He konnten in den Weltraum entweichen. Am Ende der Phase der Planetenbildung - also nach etwa $100 \cdot 10^6$ Jahren - nimmt man einen heißen Körper ohne nennenswerte Gashülle an.

Zusammensetzung der ersten Gashülle (vor ca. $5 \cdot 10^9$ a)

schwererflüchtige C- und N- Verbindungen

keine Edelgase, H_2 , O_2 , N_2 , wenig H_2O

1.3 Die Bildung der primordialen Atmosphäre

Die erste oder auch primordiale Atmosphäre wird durch das Ausgasen des noch heißen Planeten, insbesondere des Mantelmaterials, entstanden sein. Da der Sauerstoff fest in Oxiden eingeschlossen war, konnten nur reduzierende Gase entweichen. Dieser Vorgang kann in zwei Phasen unterteilt werden.

- Während des Agglomerationsprozesses bei der Erdbildung bewirkte die von außen zugeführte Energie ein Aufschmelzen und Verdampfen von flüchtigen Stoffen.
- Ein Aufheizen des Erdinneren erfolgte durch Zerfall kurzlebiger radioaktiver Stoffe, wie z.B. ^{26}Al .

Diese modellhaften Überlegungen ergeben ungefähre quantitative Abschätzungen des zeitlichen Verlaufs der Entgasung.

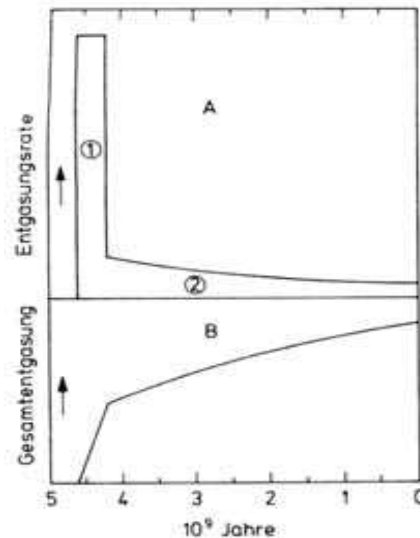


Abb. 2: A) angenommene Entgasungsraten (oben):
 1. rasche Entgasung während des Agglomerationsprozesses
 2. langsame Entgasung infolge radioaktiven Zerfalls
 B) Akkumulierte Gesamtentgasung (unten) aus gleichen Teilen 1 und 2
 (Ch.Junge, Die Entwicklung der Erdatmosphäre, Mainz)

Hiernach haben sich also neben Stickstoffverbindungen und Edelgasen noch reduzierende Gase in der Atmosphäre angereichert.

(T.Staudacher, P.Sarda; Die Entwicklung der Atmosphäre aus dem Erdmantel; Spektrum, 1993)

Zusammensetzung der primordialen Atmosphäre (vor ca. $4,5 - 5,0 \cdot 10^9$ a)

- Methan, CH_4
- Ammoniak, NH_3 , in Spuren
- Wasserdampf, H_2O
- Wasserstoff, H_2
- Wasserstoffsulfid, H_2S , fraglich
- Edelgase

1.4 Umwandlung zur zweiten Atmosphäre

Die Beschreibung eines Übergangs der primordialen zu einer 'zweiten' Atmosphäre bleibt bisher auf wenige Grundlagen gestützt. Der Antrieb zu einer primären Differentiation der Erde in Kern und Mantel wird in einem 'Hochofenprozess' vermutet, bei dem Eisen- und Nickeloxide reduziert werden zu den Elementen, die dann den schweren, flüssigen Kern aus Fe/Ni bilden. Nun können sich die Oxidationsstufen des Mantelmaterials erhöht haben. Indem die Gase nicht mehr in Kontakt mit stark reduzierendem, elementarem Eisen stehen, sind höhere Oxidationsstufen möglich. Man kann annehmen, dass diese Atmosphäre ähnlich zusammengesetzt ist, wie heutige vulkanische Ausgasungen. Methan (CH_4) und Ammoniak (NH_3) wären demnach verschwunden.

Zusammensetzung der zweiten Atmosphäre (vor ca. $4,0 - 4,5 \cdot 10^9$ a)

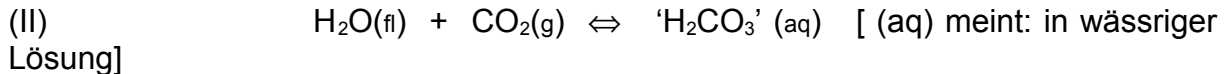
- Wasserdampf (80 %)
- Kohlendioxid (10 %)
- Wasserstoffsulfid (5 %)
- Stickstoff
- Edelgase

1.5 Umwandlung zur dritten Atmosphäre

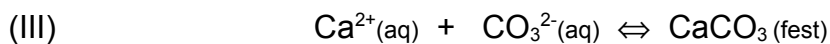
Die nächste große Veränderung der Erdatmosphäre setzte ein mit der Abkühlung unter die Kondensationstemperatur des Wassers.



Mit dem flüssigen Wasser beginnt der Prozess der Verwitterung. Der einsetzende Regen löst das CO_2 zu saurem Niederschlag :



Dieser lässt das Gestein verwittern, indem Mineralien aufgelöst werden und sich Ca^{2+} Ionen in der Lösung anreichern. Diese können die CO_3^{2-} Ionen zu festem Kalkstein binden.



Hierdurch werden riesige Kalklagerstätten (Dolomiten, Kalkalpen, etc) gebildet und CO_2 aus der Luft entfernt. Durch die Prozesse I und II verringert sich die Konzentration der beiden wichtigsten Treibhausgase, H_2O und CO_2 um viele Größenordnungen.

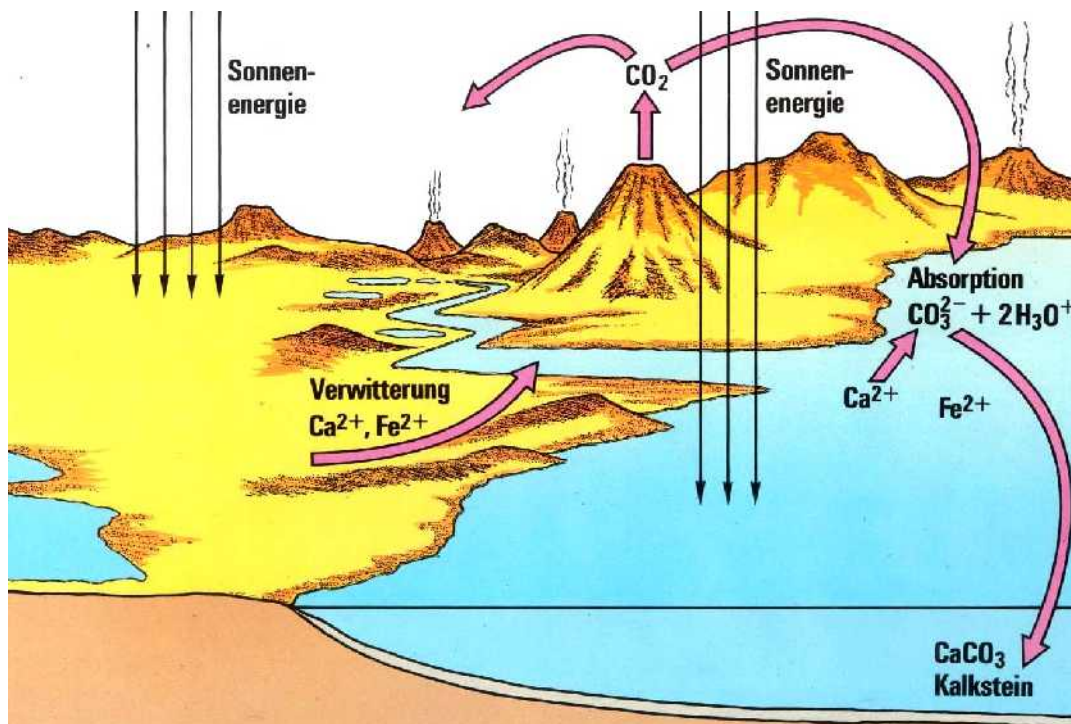


Abb. 3: Bindung von Kohlendioxid in Wasser. Ablagerung von CaCO_3 - und FeCO_3 Sedimenten in einer sauerstofffreien Atmosphäre. (ca. vor 3,5 - 4 Mia Jahren)

(Umweltbereich Luft, Hrsg. Fond der chemischen Industrie, Frankfurt)

Aufgrund der Kondensation des Wasserdampfes sowie der Lösung des Kohlendioxids und seiner Sedimentation in Karbonaten hat sich die prozentuale Zusammensetzung der Atmosphäre stark geändert.

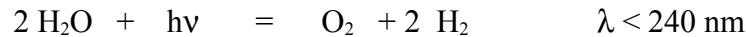
Zusammensetzung der dritten Atmosphäre (vor ca. $3,5 - 4,0 \cdot 10^9$ a)

- Stickstoff (80 %)
- Wasserdampf (5 %)
- Kohlendioxid (2 %)
- Edelgase (1 %)

1.6 Entstehung einer vierten Atmosphäre

Nach der weitgehenden Entfernung von CO_2 aus der Atmosphäre stellte sich nun ein relativ stabiler Zustand der Zusammensetzung ein. Der offensichtliche Unterschied zum heutigen Zustand ist die Existenz von atmosphärischem Sauerstoff.

In der Atmosphäre vorhanden sind als Sauerstoffträger H_2O und CO_2 . Daher kann man sich spekulativ eine grundsätzlich mögliche Spaltung dieser Moleküle durch die - ohne Ozonschicht - tiefreichende harte UV-Strahlung vorstellen:



oder



Wären diese Photolysen die bestimmenden Reaktionen gewesen, müsste die heutige Atmosphäre äquivalente Mengen Wasserstoff oder Kohlenmonoxid enthalten. Ob ein Entweichen dieser ja offensichtlich heute nicht vorhandenen Gase in den Weltraum möglich ist, lässt sich durch einfache Rechnungen qualitativ und quantitativ abschätzen. (siehe 2.2.1 Vertiefende Informationen: Die Flucht atmosphärischer Gase in den Weltraum).

1.7 Bildung der Sauerstoff - Atmosphäre durch biotische Vorgänge

Um die Wahrscheinlichkeit der oben beschriebenen abiotischen Sauerstoffproduktion beurteilen zu können, ist eine ungefähre quantitative Abschätzung hilfreich. Die heute durch Photolyse gebildete Menge an Wasserstoff, die ins Weltall gelangen kann, wird mit 25.000 to/a beziffert. Entsprechend sollten ca. 200.000 to/a Sauerstoff gebildet werden. Nimmt man diese Produktionsrate für die gesamte Erdgeschichte von $4,5 \cdot 10^9$ a an, kann diese demnach nur zu etwa 3 % zum heutigen Sauerstoff-Gesamtbudget von etwa $3,2 \cdot 10^{22}$ g beigetragen haben. Unberücksichtigt bleibt dabei, dass nur ein Teil des Wasserstoffs wirklich entweichen konnte und Vulkane Sauerstoff - bindende Gase freisetzen. Es muss offensichtlich andere Wege der Sauerstoff-Produktion gegeben haben.

Der bekannte, effizienteste Weg ist die Photosynthese durch Pflanzen mit der vereinfachten Summengleichung:



Die Verbindung CH_2O steht für den Grundbaustein der Kohlehydrate, wie etwa Traubenzucker ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$). Es entsteht pro eingebundenem Kohlenstoffatom genau ein Sauerstoffmolekül.

Eine Übersicht über die im Laufe der Erdgeschichte gebildete Menge an Sauerstoff lässt sich aus heutiger Sicht als Gesamtbudget des Sauerstoff-Vorkommens darstellen.

Es setzt sich zusammen aus:

- dem Sauerstoff der freien Atmosphäre
- dem Sauerstoff, der in Lagerstätten als SO_4^{2-} gebunden ist, z.B. als Calciumsulfat (Gips)
- dem in Lagerstätten als Fe_2O_3 z.B. Roteisenstein (Hämatit) und FeCO_3 gebundenen Sauerstoff

Die völlig ‚anorganisch‘ wirkenden Gips- und Hämatitlagerstätten sind also erst durch biogenen Sauerstoff möglich geworden.

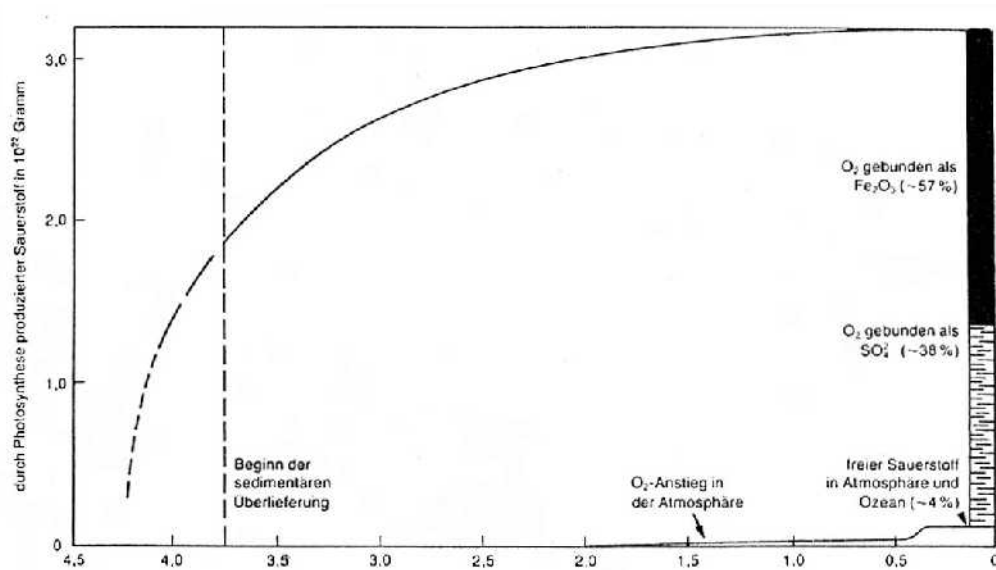
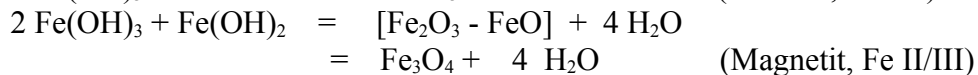
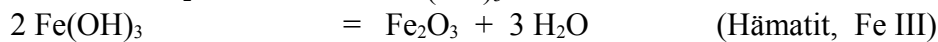
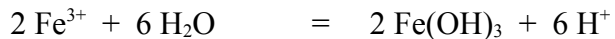
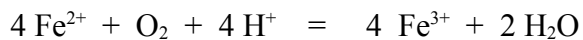


Abb. 4: Anstieg des Sauerstoffgehaltes seit der Bildung der ersten bekannten Sedimente vor ca. $3,8 \cdot 10^9$ Jahren
(M. Schidlowski, Die Geschichte der Erdatmosphäre)

Stellt man diese Entwicklung in ihren einzelnen Stationen dar, so führte im ersten Schritt die Entstehung des Lebens zur Bildung von Sauerstoff in den Meeren.

Bei Beginn der Sauerstoff Produktion waren durch Verwitterung viele Fe^{2+} Ionen im Meer gelöst, so dass die primäre Sauerstoffproduktion sofort eingefangen wurde durch die Oxidationsreaktionen:



Da Verbindungen des dreiwertigen Eisens schwerlöslich sind, traten solche Sedimente als Itaberite oder gebänderte Eisensteine auf.

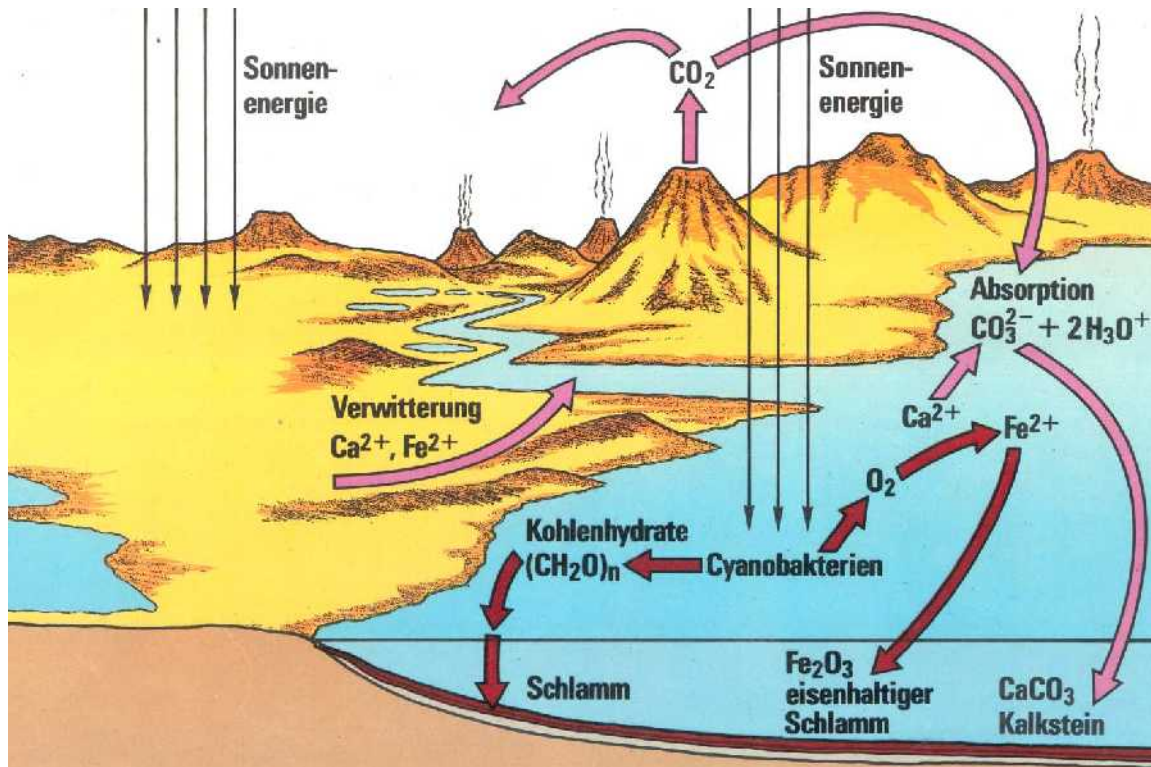


Abb. 5: In Ergänzung der Abb. 3 produzieren Cyanobakterien Sauerstoff, der im Wasser gelöst, dort weiterreagiert und Fe^{2+} zu Fe^{3+} aufoxidiert. Der gebildete Sauerstoff wird als Fe_2O_3 gleich sedimentiert und gelangt nicht in die Atmosphäre. (ca. 3 Mia Jahre) (Umweltbereich Luft, Hrsg. Fond der chemischen Industrie, Frankfurt)

Diese modellhaften Überlegungen müssen durch geochemische Indizien für die Entwicklung einer Sauerstoffatmosphäre durch Organismen gestützt werden. Bei der Photosynthese wird pro Sauerstoffmolekül ein gebundenes Kohlenstoffatom gebildet (s.o.) Dieser sogenannte 'organische Kohlenstoff' unterscheidet sich vom 'anorganischen Kohlenstoff', der durch Auswaschungen aus der Atmosphäre in den Karbonaten gebunden ist, durch eine unterschiedliche Verteilung der Isotopenhäufigkeit des Kohlenstoff-Atoms. Die Photosynthese treibenden Pflanzen bevorzugen das leichtere ^{12}C Isotop, so dass sich ein unterschiedliches Verhältnis $^{12}\text{C} / ^{13}\text{C}$ bei organischem und anorganischem Kohlenstoff ergibt. Dieser Unterschied wird beschrieben durch einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert, dessen Nullpunkt man auf die Verhältnisse bei den verbreiteten marinen Kalksteinen - also einen anorganischen Kohlenstoff (C_{carb}) - gesetzt hat. Die ursprüngliche Kohlenstoffquelle ($\text{C}_{\text{primordial}}$), das aus dem Mantel ausgasende CO_2 , hat danach ein Isotopenverhältnis, das zu einem $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -5 führt, der in den Sedimenten gefundene organische Kohlenstoff (C_{org}) einen $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von -25. Aus diesen Vorgaben ist mit einer einfachen Rechnung das allgemeine Verhältnis von organischem zu anorganischem Kohlenstoff zu ermitteln.

$$100 \text{ Atome } \text{C}_{\text{prim}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{prim}} = n \text{ Atome } \text{C}_{\text{org}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{org}} + (100 - n) \text{ Atome } \text{C}_{\text{carb}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{carb}}$$

Aus der Lösung $n = 20$ ergibt sich, dass ein Fünftel des gesamten Sedimentkohlenstoffs die Photosynthese durchlaufen hat. In der Kruste liegen insgesamt $7,2 \cdot 10^{22}$ g Kohlenstoff vor;

damit sind $1,4 \cdot 10^{22}$ g organischer Herkunft, die aus einer Sauerstoffproduktion von $3,2 \cdot 10^{22}$ g entstanden sein müssen (siehe Abb.4).

Mit diesen Berechnungen lässt sich nicht nur die Gesamtmasse des in der Erdgeschichte produzierten Sauerstoffs ermitteln, sondern auch der zeitliche Ablauf der Photosyntheserate.

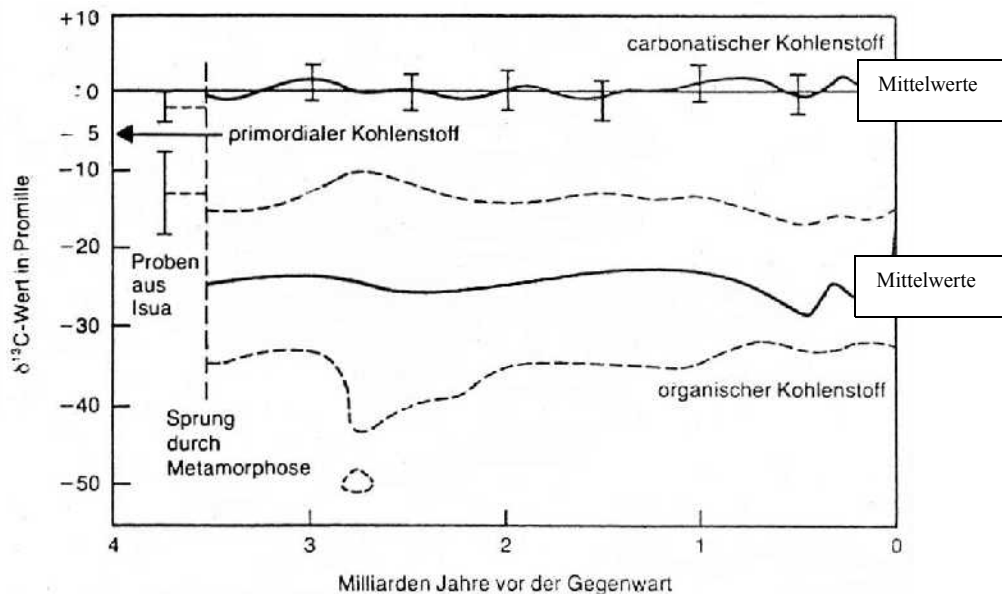


Abb.6: Die Entwicklung des $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes im Verlauf der Erdgeschichte
(M.Schidlowski, Die Geschichte der Erdatmosphäre)

Nach einer als Metamorphose bezeichneten Aufschmelzung vor ca. $3,5 \cdot 10^9$ a beginnt die bis heute erhaltene Sedimentation. Seit diesen ältesten erhaltenen Sedimenten aus Isua, Grönland, scheint die Photosyntheserate recht konstant geblieben zu sein. Da der Sauerstoffgehalt in der Luft erst viel später zunahm, wird die These der Oxidation des zweiwertigen Eisens im Wasser bestärkt (Abb. 5).

Zusammensetzung der vierten Atmosphäre (vor ca. $2,0 - 3,0 \cdot 10^9$ a)

- Stickstoff (80 %)
- Wasserdampf (5 %)
- Kohlendioxid (2 %)
- Edelgase (1 %)
- Sauerstoff (< 1%)

1.8 Entstehung einer fünften Atmosphäre

Erst als der überwiegende Teil der Fe^{2+} Ionen aus dem Meer entfernt und z.B. in den gebänderten Eisensteinen sedimentiert war, konnte Sauerstoff in die freie Atmosphäre entweichen.

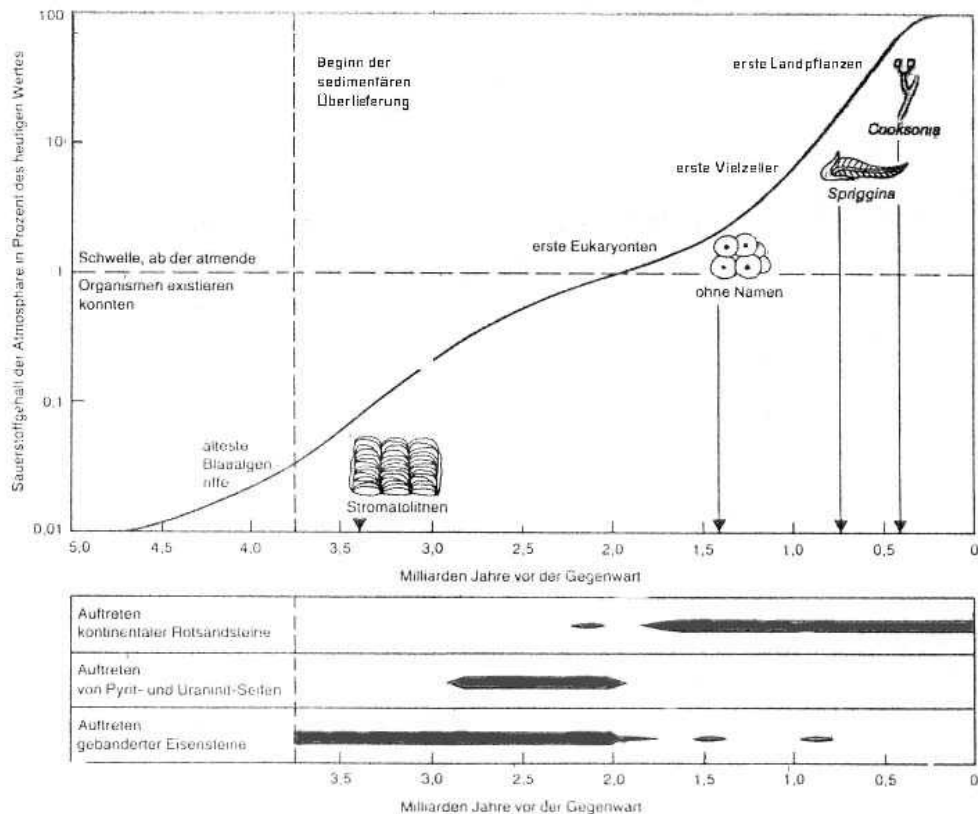


Abb. 7: Anstieg des Sauerstoffgehaltes, abgeleitet aus paläontologischen (oben) und geologischen Daten (M. Schidlowski, Die Geschichte der Erdatmosphäre)

Auf den Kontinenten traf er jedoch auf reduzierend wirkende Eisenverbindungen, aus denen sich durch Oxidation die kontinentalen Rotsandsteine bildeten. Durch den Sauerstoff in der Atmosphäre wurde auch der weitere Nachschub an Fe(II) in die Meere gebremst, da er nun schon vorher durch Umwandlung in schwerlösliches Fe(III) fixiert wurde.

Die geologischen Befunde weisen dafür auf den Zeitraum vor ca. $2 \cdot 10^9$ Jahren hin, als die Sedimentation von gebänderten Eisensteinen in den Ozeanen endete und die Reaktionen der kontinentalen Rotsandsteine anging. Diese Oxidation ($\text{Fe}^{2+} \Rightarrow \text{Fe}^{3+}$) konnte erst beginnen, nachdem sich eine höhere Konzentration an Sauerstoff in der Luft gebildet hatte. Entscheidend für den Anstieg des Sauerstoffgehaltes war jedoch, dass der von den Cyanobakterien gebildete Sauerstoff durch die im Vergleich mit der Reaktion im Wasser langsamere Festkörper-Oxidation auf den Kontinenten nicht schnell genug abgebaut werden konnte.

Dies stimmt mit dem vermuteten Übergang von Sauerstoff-produzierenden Prokaryonten zum ersten Auftreten von Eukaryonten überein, die sich erst bei einem atmosphärischem Sauerstoffgehalt von mindestens 1% entwickelt haben. Diesen Zeitraum kann man als Übergang in die heutige (fünfte) Atmosphäre ansehen. Der heutige Sauerstoffgehalt von ca. 20 % wird vermutlich vor $0,35 \cdot 10^9$ Jahren erreicht sein und hat in den letzten $0,2 \cdot 10^9$ Jahren kaum geschwankt.

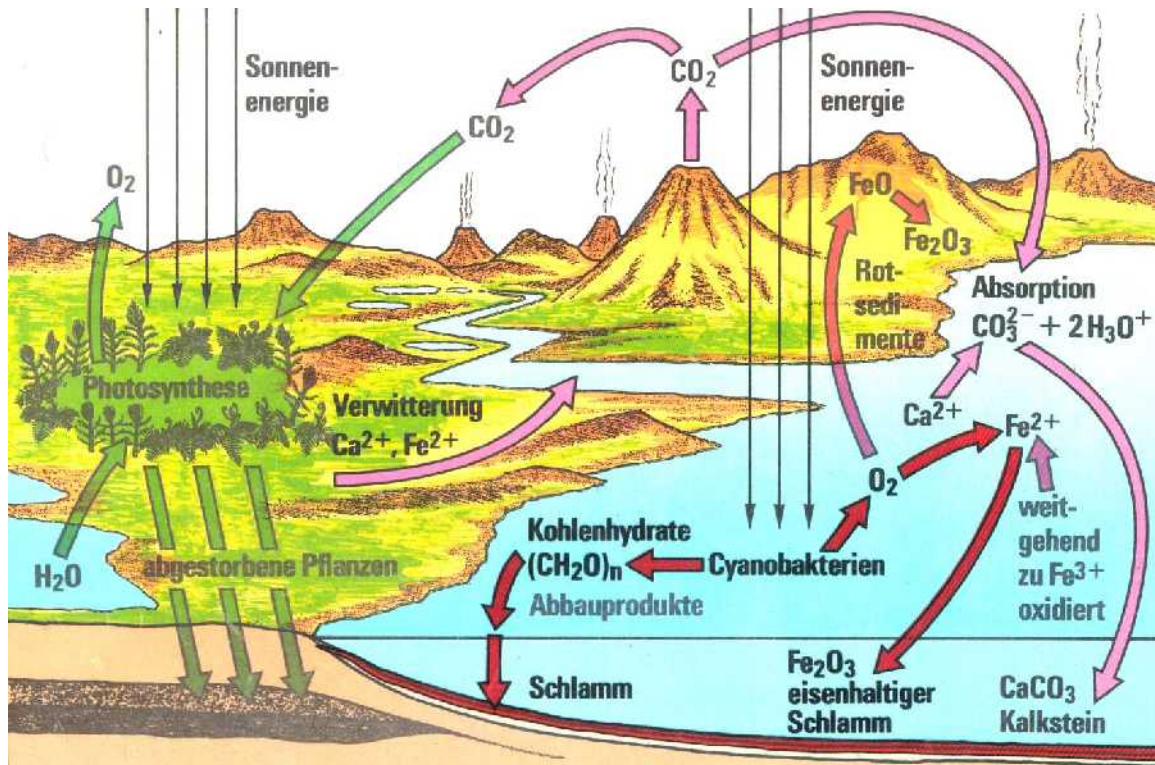


Abb. 8: Die Abb. 7 wird hier durch orange und grüne Pfeile ergänzt. Sie beschreiben Reaktionen, die nach dem Anstieg des Sauerstoffgehaltes in der Atmosphäre abliefen. a. Bildung der kontinentalen Rotsandsteine, b. Entstehung der Photosynthese (ab 1,5 und 0,5 10^9 Jahren) (Umweltbereich Luft, Hrsg. Fond der chemischen Industrie, Frankfurt)

Zusammensetzung der fünften, heutigen Atmosphäre (vor ca. 0 - 1,5 · 10⁹ a)

- Stickstoff (78,08 %)
- Sauerstoff (20,95 %)
- Argon (0,93 %)
- Kohlendioxid (0,034 %)
- Wasserdampf

1.9 Chemische Evolution

Die nach wie vor spannende, gleichwohl in den Einzelheiten ungelöste Frage nach der Entstehung des Lebens, wie sie unter Punkt 5 schlicht vorausgesetzt wurde, beginnt mit der Ausbildung komplexer chemischer Strukturen. Dieses kann man als abiotische oder chemische Evolution bezeichnen, für deren Modellierung viele Vorschläge entstanden sind. Die bekanntesten sind die Versuche von Miller und Urey, die in einer geschlossenen Apparatur eine Uratmosphäre aus H_2 , H_2O , NH_3 und CH_4 elektrischen Entladungen ausgesetzt haben und nach einigen Mühen die Reaktionsprodukte Aminosäuren nachweisen konnten.

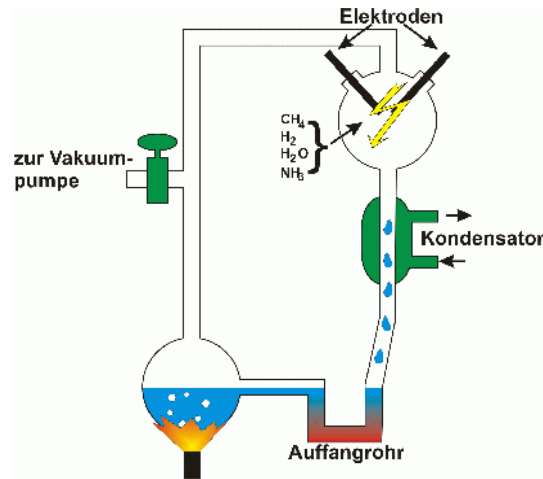


Abb. 9 Schema der Millerschen Apparatur

Einem Vorschlag von Strecker folgend, können Aminosäuren auch durch Wärme in den folgenden Reaktionen synthetisiert werden: (HCN, gebildet aus Blitzentladung, (nur photochemisch kann das N₂ Molekül nicht gespalten werden)

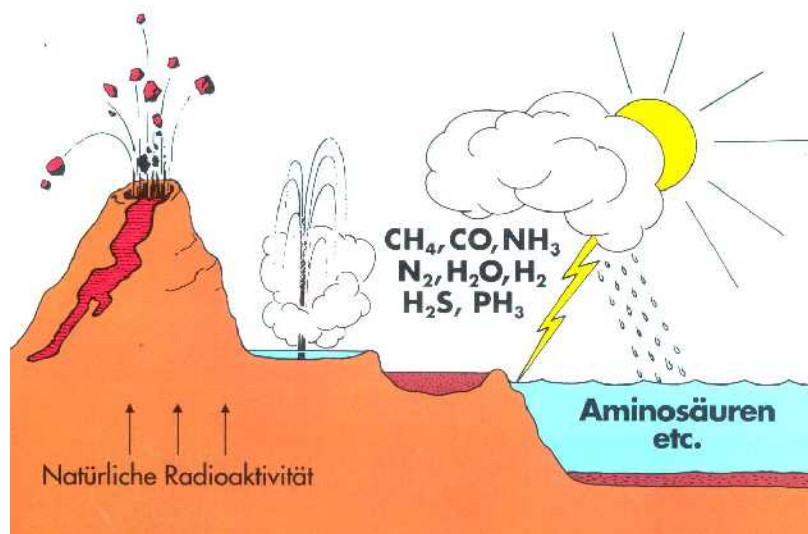
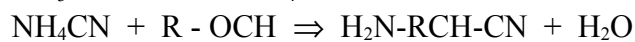
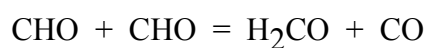
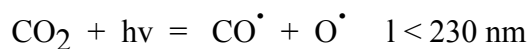
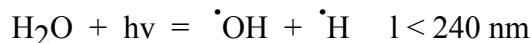


Abb. 10: Die Früherde als chemisches Labor
(Umweltbereich Luft, Hrsg. Fond der chemischen Industrie, Frankfurt)

Ein weiterer Vorschlag beschreibt eine Radikalreaktion bei einer mild reduzierende Atmosphäre aus : N₂, CO₂, CO, H₂O, H₂ (ohne CH₄, NH₃), bei der auch eine Synthese von Aminosäuren möglich sein soll.



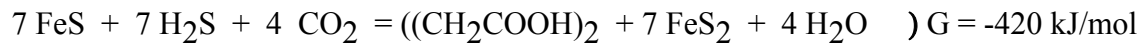
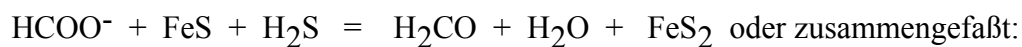
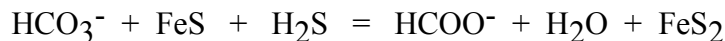
d.h. es entsteht auch Formaldehyd, H_2CO ohne Methan, CH_4 in der Atmosphäre. Danach ist in Lösung eine weitere Polymerisation zu Zuckern, etc möglich

Wächtershäuser entwickelte 1988 eine grundsätzlich andere Theorie ohne die Annahme einer 'Ursuppe'.

Nach der alten Theorie waren die ersten Organismen heterotroph { Aufnahme von organischen Kohlenstoffverbindungen } nach W. jedoch autotroph { synthetisieren die notwendigen C-Verbindungen selbst aus CO_2 oder C_1 -Verbindungen. Als Energiequelle muss eine ausreichend großes Reduktionspotential zur Verfügung stehen, das er bei der oxidativen Bildung von Pyrit vermutet:

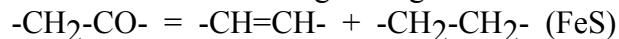


Als Elektronenacceptor können reagieren :

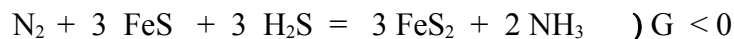


Diese Reaktionen sind exergonisch, die zweite sogar bei steigender Temperatur stärker; man nimmt an, dass Leben bei hohen Temperaturen entstand.

Die weitere Entwicklung kann gewesen sein:



Neben der Entstehung komplexerer Kohlenstoffverbindungen ist eine weitere Voraussetzung für die Bildung von Aminosäure notwendig: Die Verfügbarkeit von Luftstickstoff, der aufgrund seiner hohen Bindungsenergie nur in sehr geringem Maße z.B. durch Blitzentladung in Ammoniak überführt wird. Vor Beginn biologischer Aktivität, also in der 'Dritten Atmosphäre' Kap.: 2.1.5, wird sehr wenig Ammoniak vermutet. Nun gibt es erste Anhaltspunkte [10], dass sich auch Ammoniak in einer dem Wächtershäuser Ansatz ähnlichen Weise gebildet haben kann:



Ammoniak lässt sich so an amorphem Eisensulfid unter milden Bedingungen aus molekularem Stickstoff herstellen.

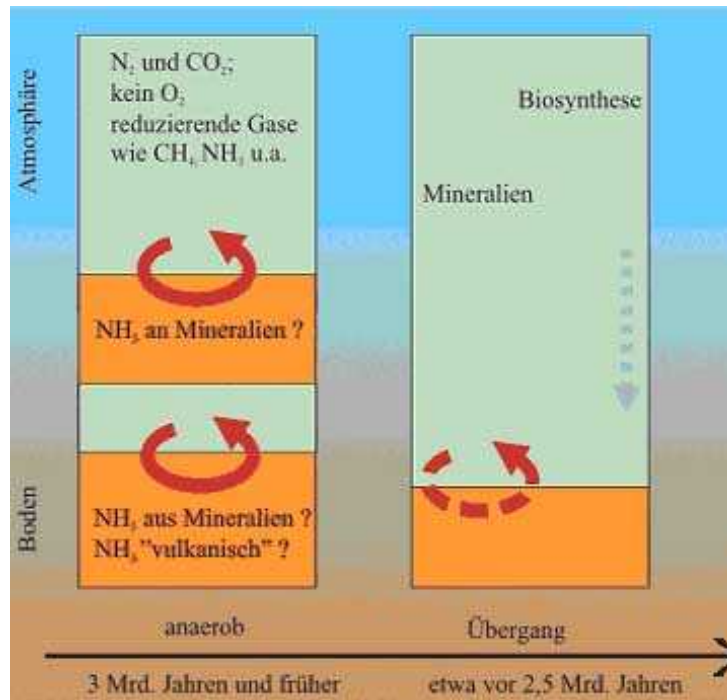


Abb.11: Mögliche Wege Stickstoff für "Biosynthesen" verfügbar zu machen
(Abb. nach: G.Kreisel, C.Wolf, W.Weigand, M.Dörr)

Warum sollten sich an der Oberfläche von möglicherweise amorph gefällten Eisensulfiden in den sogenannten „black smokers“ (vor etwa $3,5 \cdot 10^9$ Jahren schon existent?) die Fe^{2+} - und S^{2-} -Atome in einigen Fällen nicht zufällig so anordnen können, wie bei dem an heutigen Stoffwechselsystemen gut untersuchten aktivem Zentrum der Nitrogenase vergleichbare Motive entstehen und diese dann auch analoge Reaktionskanäle öffnen?

Die Metallsulfide setzen sich am Rande der Schlote fest und bilden poröse Gesteinskrusten, die sich zur Anreicherung organischer Substanzen eignen und unter den hohen Temperaturen auch katalytische Reaktionen begünstigen.

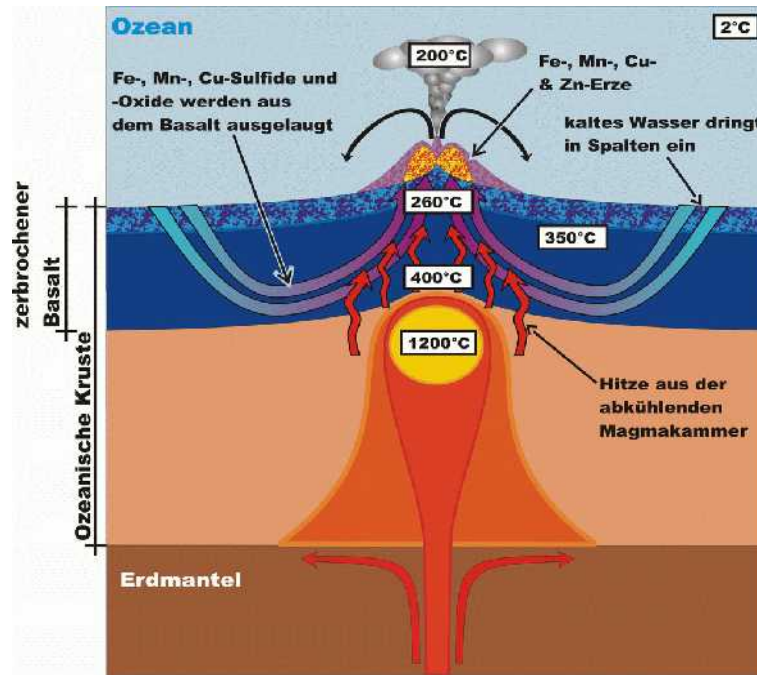


Abb. 12: Schema eines "black smokers"

(nach: Understanding Earth, F.Press, R. Siever)

Diese neueren Vorschläge berücksichtigen, dass diese Synthesen an festen Oberflächen begünstigt ablaufen, so dass die Oberflächen von verwitterten Feldspäten oder locker geschichtete Tonminerale wirkungsvolle Reaktionsräume für Synthesen darstellen.

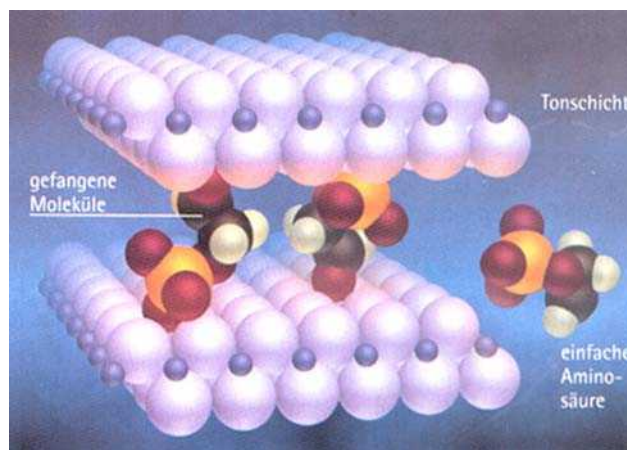


Abb. 13 Tone können zwischen ihre Schichten organische Moleküle einlagern

(R.Hazen, Spektrum, 2001)

Auch ein anderes Phänomen bei der primären Entwicklung von Biomolekülen lässt sich durch Wechselwirkung mit mineralischen Oberflächen u.U. erklären. Bei den oben vorgeschlagenen Reaktionswegen entstanden optisch inaktive Mischungen der Aminosäuren. Nun bestehen die biologisch aktiven Aminosäuren lediglich aus der L-Form, so dass zu einer sehr frühen Zeit eine selektive Trennung der chemischen Evolutionslinien zustande gekommen sein muss.

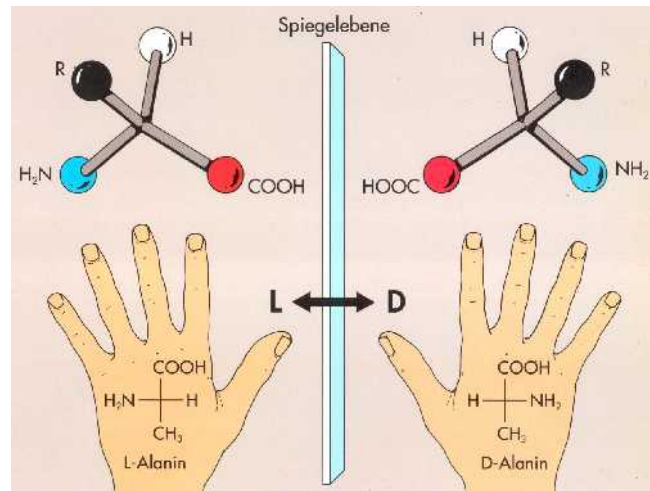


Abb. 14: L- und D- Form von Aminosäuren, Chiralität

(Aminosäuren, Bausteine des Lebens, Hrsg. Fond der chemischen Industrie, Frankfurt)

Diese Auftrennung von L- und D- Form vermutet man auch durch die Wechselwirkung mit Mineraloberflächen.



Abb. 15: Das Mineral Calcit lagert die linkshändige L-Form und die rechts - händige D-Form an unterschiedliche Kristallflächen an.

(R.Hazen, Spektrum, 2001)

Der Weg zu den nächst komplexen Biomolekülen ist spekulativ, er wird sich evolutionär nach energetischen Gesichtspunkten entwickelt haben.

Ein wichtiges Ergebnis war die Herstellung eines molekularen Energieträgers, der mit dem ADP - ATP System entstand.

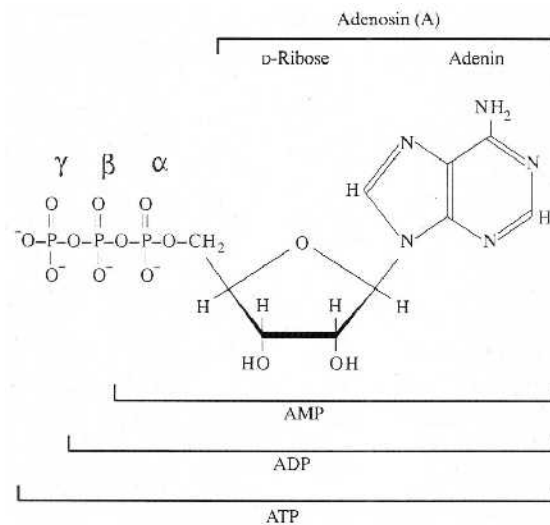
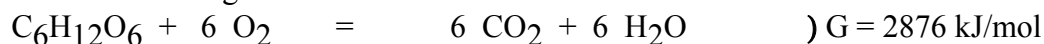


Abb. 16: Aufbau des zentralen biochemischen Energieträgers ATP
(Ch.de Duve, Ursprung des Lebens, Berlin, 1998)

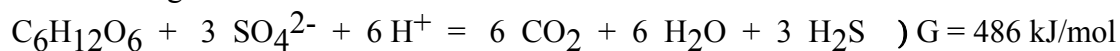
Weitere energetische Überlegungen lassen sich anstellen durch die Untersuchung bekannter Stoffwechselreaktionen, die sich bei den Archaea und Prokaryonten entwickelt haben.

Chemosynthese ist die Fähigkeit bestimmter Bakterien, trotz des Fehlens von Farbstoffen, CO_2 zu assimilieren (Assimilation) und dadurch Autotrophie zu erlangen. Im Gegensatz zur Photosynthese, bei der Licht als Energiequelle genutzt wird, beziehen chemotrophe Organismen ihre Energie aus exothermen Redoxreaktionen von in ihrem Lebensraum vorliegenden Verbindungen (Stoffwechsel Abb. 15). Mit Hilfe dieser Energie kann anorganisches CO_2 in organische Verbindungen (Biomasse) umgewandelt werden. Beispiele für chemoautotrophe Lebewesen sind Schwefelbakterien in Rieselfeldern (Oxidation von H_2S), nitrifizierende Bakterien in Ackerböden (Oxidation von NH_4^+), Eisenbakterien (Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} -Salzen) oder Methanbakterien. Die Energiebilanzen für die wichtigsten Stoffwechselreaktionen sind:

Sauerstoffatmung



Sulfatatmung



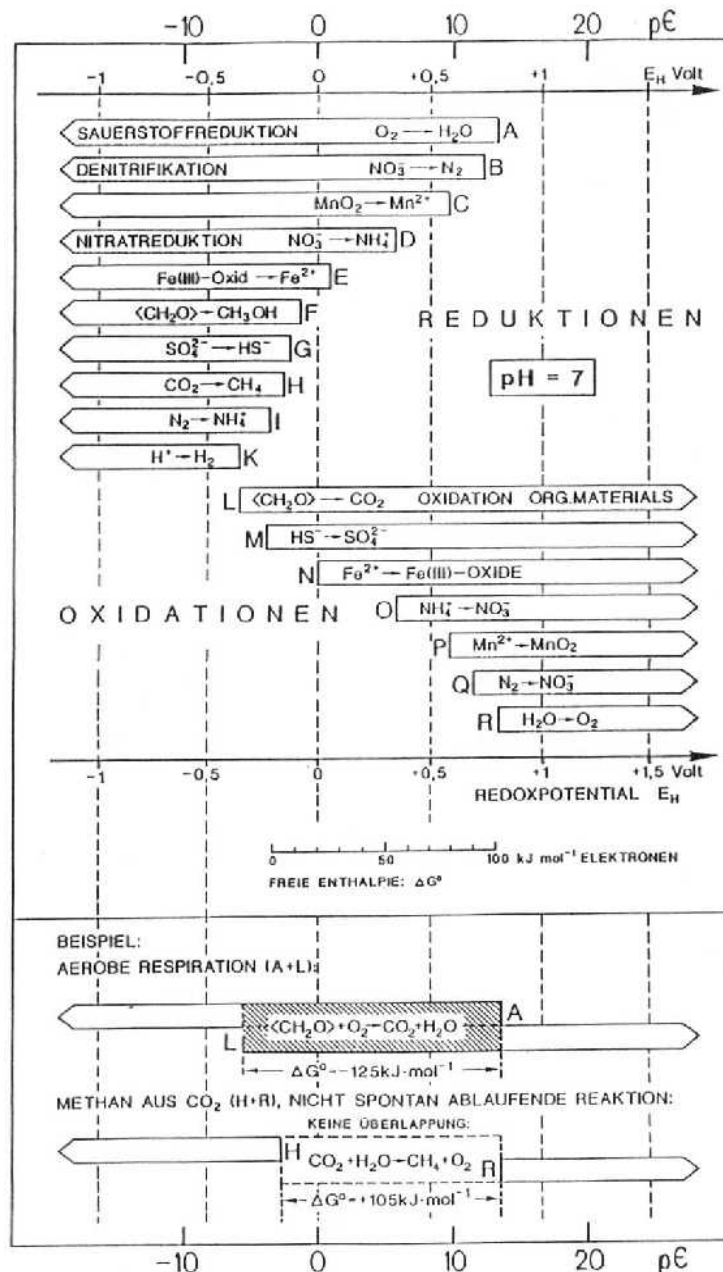


Abb. 17: Entwicklung von Stoffwechselreaktionen aus den thermodynamischen Daten
(L.Sigg, W. Stumm; Aquatische Chemie, Zürich, 1998)

Die in Abb. 17 dargestellten Oxidations- und Reduktionsreaktionen lassen sich nun graphisch kombinieren, so dass eine Überlappung der Reaktionsbereiche einen negativen ΔG -Wert darstellt, eine Lücke einen positiven ΔG -Wert. Im ersten Fall läuft die Reaktion - im Beispiel die aerobe Respiration (A+L) - freiwillig ab, im zweiten Fall - der spontanen Bildung von Methan aus CO_2 - findet keine Reaktion statt.

Damit lässt sich ungefähr vorhersagen, welche Möglichkeiten zu unterschiedlichen Stoffwechselreaktionen aus thermodynamischer Sicht den Archaea offen standen.

Auch der erste Schritt von der chemischen zur biologischen Evolution, den viele mit der Entstehung von replizierenden Molekülen verbinden, ist noch sehr umstritten.

Selbst die älteste seit ca. $3,5 \cdot 10^9$ Jahren existierende Lebensform der Stromatolithen lässt sich nach heutigem Erkenntnisstand nicht als Abfolge chemischer oder biologischer Reaktionen erklären. Solange der Übergang von abiotischen Molekülen zu biotischen nicht in

überzeugenden Modellen oder gar im Laborversuch nachvollzogen ist, bleibt die Entstehung des Lebens eine der spannendsten Forschungsfragen.



Abb. 18: Stromatolithen in Westaustralien
(Natur und Kosmos, 2001)

2 Vertiefende Informationen

2.1 Die Flucht atmosphärischer Gase in den Weltraum

Sowohl Venus als auch Erde verlieren laufend Wasser, obgleich nicht sehr schnell. In den höheren Planetenatmosphären wird der Wasserdampf (H_2O) von der ultravioletten Solarstrahlung in Wasserstoff- ($\text{H}\cdot$) und Hydroxid-Radikale ($\cdot\text{OH}$) aufgespalten (Photodissoziation). Diese Teile werden in eine Reihe chemischer Reaktionen verwickelt, die sofort wieder zur Bildung von Wasserdampf führen. Jedoch verbinden sich nicht alle Wasserstoffradikale. Einige von ihnen diffundieren aufwärts in die Thermosphäre und sogar noch höher in den Teil der Atmosphäre, der als Exosphäre bekannt ist.

Die Exosphäre ist ein Bereich an der Atmosphärenobergrenze, wo Zusammenstöße zwischen den Molekülen nicht sehr häufig sind. Die Dichte der Atmosphäre nimmt, gemäß der barometrischen Höhenformel, mit zunehmender Höhe stetig ab. Die Strecke, die ein gegebenes atmosphärisches Molekül zurücklegen kann, bevor es mit einem anderen Molekül zusammenstößt, wird mit abnehmender Dichte länger. Es sind auch weniger Moleküle vorhanden, mit denen es zusammenstoßen kann. Manchmal wird diese Strecke - die mittlere freie Weglänge - so lang, dass ein aufwärts strebendes Molekül in den Weltraum gelangen kann, ohne mit einem anderen Molekül zusammenzustoßen. Die Höhe, bei der zum ersten Mal die mittlere freie Weglänge groß genug wird, dass eine Flucht in den Weltraum möglich ist, wird die kritische Höhe genannt. Die Atmosphäre über der kritischen Höhe ist die Exosphäre. Auf der Erde liegt die kritische Höhe bei ungefähr 500 km.

Obgleich die Atome in der Exosphäre eines Planeten lange Strecken zurücklegen können ohne mit einem anderen zusammenzustoßen, entkommen sie nur in den Weltraum, wenn ihre

Geschwindigkeit genügend hoch ist. Die Schwerkraft zieht die meisten Atome zur kritischen Höhe zurück, genauso wie sie einen Fußball oder eine Rakete zum Boden zurückbringt. Um trotzdem der Gravitationsanziehung eines Planeten zu entkommen, muss jeder Körper eine gewisse minimale Geschwindigkeit, die Fluchtgeschwindigkeit, aufweisen. Wir können die Fluchtgeschwindigkeit aus dem Energieerhaltungssatz herleiten.

Wir nehmen einen Körper mit der Masse m (kg), der sich mit der Geschwindigkeit v (ms^{-1}) bewegt. Er hat dann eine kinetische Energie von $\frac{1}{2} mv^2$ ($\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} = \text{J}$). Um sich aus dem irdischen Gravitationsfeld zu befreien, muss er gegen die Schwerkraft Arbeit leisten.

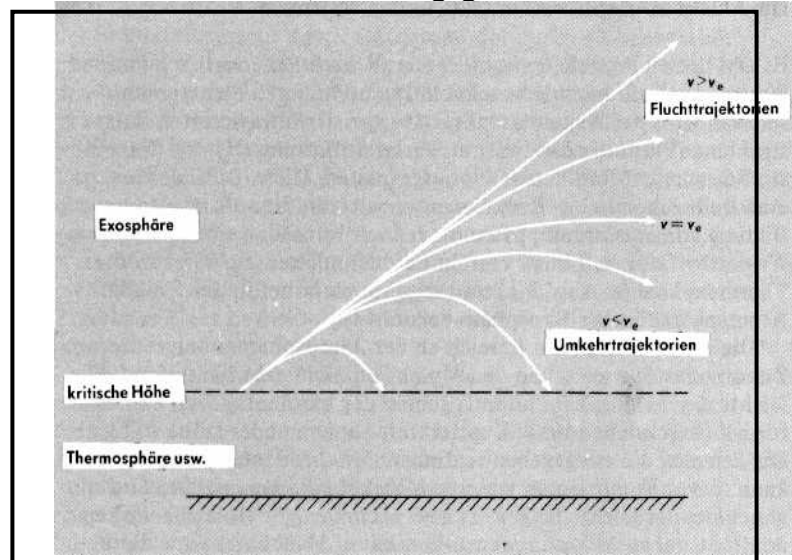


Abb. 19: Nur die Atome, deren Geschwindigkeit die Fluchtgeschwindigkeit v_e erreicht, können vom Planeten entfliehen. Dies kann nur ein unbedeutender Teil von der Gesamtzahl der Atome in der kritischen Höhe sein

(R.Goody,J.Walker; Atmosphären,Stuttgart)

Wenn die Energie erhalten bleiben soll, müssen wir die kinetische Energie erhöhen, um diese Arbeit zu unterstützen. Entflieht nun das Partikel, muss seine kinetische Energie die Arbeit übersteigen, die der Körper braucht, um aus dem Einflussbereich des Planeten zu entkommen. Die für einen Körper benötigte Arbeit, der sich anfänglich auf der Oberfläche eines Planeten mit dem Radius R (m) und der Fallbeschleunigung g (ms^{-2}) befindet, beträgt mgR (J). Dieses Ergebnis lässt sich mit den folgenden Argumenten verstehen. Auf der Planetenoberfläche wirkt eine Kraft von mg ($\text{kg ms}^{-2} = \text{N}$) auf den Körper. Arbeit ist Kraft multipliziert mit dem Weg. Um den Körper um die Strecke von einem Meter von der Oberfläche zu heben, benötigt man den Energiebetrag von $m \times g = 1$ (J). Entfernen wir uns vom Planetenzentrum immer weiter, nimmt die Schwerkraft ab; sie verringert sich mit dem Quadrat der Entfernung. Deshalb braucht man für den zweiten Meter weniger Arbeit als für den ersten und so fort. Wenn der Körper eine Entfernung R zur Oberfläche hat, beträgt sie zum Zentrum $2R$ und die Arbeit verringert sich pro zusätzlichen Meter um $2^2 = 4$. Für die aufzubringende Arbeit, die den Körper vom Planeten weit weg bringen soll, kommen wir zu einer vernünftigen Schätzung, wenn die Schwerkraft bei Entfernungen zur Oberfläche, die größer sind als R vernachlässigt wird. Dabei gehen wir von der Annahme aus, dass die Schwerkraft bei kleineren Entfernungen konstant bleibt. Mit dieser Voraussetzung kommen wir zu einer Schätzung der Energie, die ein Körper haben muss, um sich vom Planeten zu entfernen: $mg \cdot R$ (J). Die Fluchtgeschwindigkeit v_e ist die Geschwindigkeit, bei der der Körper mindestens diesen kinetischen Energiebetrag hat:

$$\frac{1}{2} m v_e^2 = m g R$$

oder

$$v_e = \sqrt{2 g R}$$

Dabei ist zu beachten, dass der Betrag der Fluchtgeschwindigkeit nicht von der Masse des Körpers abhängt, also für ein Atom oder für ein Raumschiff die gleiche ist. Die errechneten Fluchtgeschwindigkeitswerte sind in der Tab. 3 aufgelistet. Die Unterschiede von Planet zu Planet erscheinen nicht groß, aber die Zahl der Atome, denen es möglich ist, aus einer Atmosphäre zu entfliehen, hängt in kritischer Weise von der relativen Größenordnung der Fluchtgeschwindigkeit v_e und der wahrscheinlichsten Atomgeschwindigkeit v_0 ab.

Planet	Fallbeschleunigung (m s^{-2})	Radius (km)	Fluchtgeschwindigkeit v_e (km s^{-1})
Merkur	3,76	2 439	4,3
Venus	8,88	6 049	10,3
Erde	9,81	6 371	11,2
(Mond)	1,62	1 738	2,3
Mars	3,73	3 390	5,0
Jupiter	26,20	69 500	60
Saturn	11,20	58 100	36
Uranus	9,75	24 500	22
Neptun	11,34	24 600	24

Tab. 3: Fluchtgeschwindigkeiten auf den Planeten

Wenn wir die Geschwindigkeiten einer genügend großen Zahl von Gasatomen messen könnten, würden wir feststellen, dass -- unabhängig wie klein oder wie groß die Atome sind - jede beliebige Geschwindigkeit mit einigen Atomen vertreten ist. Die Zahl der Atome mit extremen Geschwindigkeiten würde jedoch klein sein. Der größte Teil der Atome tendiert zu Geschwindigkeiten, die nahe an der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit liegen

$$v_0 = \sqrt{2kT/m}$$

hierin ist k die Boltzmann - Konstante ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T die Temperatur und m die Atommasse. Für einige Temperaturen sind die v_0 - Werte in Tab. 4 angegeben.

Atom	relative Atommasse	Temperatur (K)		
		300	600	900
H	1	2,24	3,16	3,87
He	4	1,12	1,58	1,94
O	16	0,56	0,79	0,97

Tab. 4: Wahrscheinlichste Geschwindigkeit $v_0 = \sqrt{2kT/m}$ [km s^{-1}]

Wir wollen jetzt die Flucht der Gase vom Mond untersuchen. Die Fluchtgeschwindigkeit beträgt $2,3 \text{ km s}^{-1}$. Aus der Tab. 4 entnehmen wir, dass Wasserstoff mit seiner wahrscheinlichsten Geschwindigkeit bei allen Temperaturen über 300 K diese Forderung überschreitet. Auf der Tagseite des Mondes wird diese Temperatur erreicht, deshalb haben dort die meisten Wasserstoffatome genügend kinetische Energie, um zu entfliehen. Das Gravitationsfeld des Mondes ist erklärtermaßen zu schwach, um eine Wasserstoffatmosphäre zu halten.

Da jeder Stoff einige wenige Atome hat, deren Geschwindigkeiten die Fluchtgeschwindigkeit überschreiten, entweichen alle Gase auf allen Planeten mehr oder weniger schnell in den Weltraum.

Verbleibt umgekehrt ein Stoff eine lange Zeitspanne auf einem Planeten, muss der Grund in der Geschwindigkeitsverteilung der Atome zu finden sein: Nur wenige werden v_e erreichen.

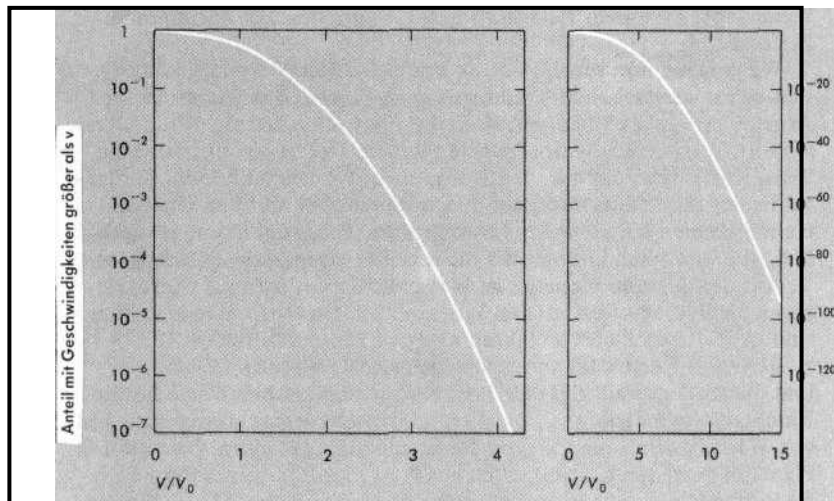


Abb. 20: Der Anteil der atmosphärischen Moleküle mit Geschwindigkeiten größer als v , aufgetragen gegen das Verhältnis v/v_0
(R.Goody,J.Walker; Atmosphären,Stuttgart)

Die Abb. 22 zeigt den Anteil der Atome, deren Geschwindigkeiten eine vorgegebene Geschwindigkeit v überschreiten, aufgetragen gegen das Verhältnis v/v_0 . Wir sehen, dass der Anteil bei $v = v_0$ nahe an $1/2$ kommt, wie wir vielleicht vermutet haben. Wir stellen aber vor bei $v/v_0 = 4$ fest, dass nur ein Atom von 106 Atomen sich schneller als v bewegt. Jetzt betrachten wir Sauerstoff auf der Erde bei 600 K. Die Fluchtgeschwindigkeit v_e liegt bei $11,2 \text{ km s}^{-1}$, während die wahrscheinlichste Geschwindigkeit $v_0 = 0,79 \text{ km s}^{-1}$ beträgt.

Die Abb. 22 verdeutlicht, dass unter diesen Bedingungen nur ein Atom von 10^8 Atomen eine Geschwindigkeit größer als die Fluchtgeschwindigkeit hat. Dieser Anteil ist so klein, dass das Entweichen des atomaren Sauerstoffs von der Erde vernachlässigbar ist. Deshalb können wir praktisch den Sauerstoffverlust vernachlässigen und ihn als einen dauerhaften Bestandteil der irdischen Atmosphäre ansehen.

Für Wasserstoff ist die Situation ganz anders, weil er in der irdischen Atmosphäre fast ausschließlich in der Form von Wasser vorkommt. Große Mengen freien Wasserstoffs, die einst vorhanden gewesen sein könnten, sind in der Geschichte des Planeten entwichen. v_0 ist bei Wasserstoff viermal größer als bei Sauerstoff. Diese Differenz reicht aus, um den Teil der Atome, die eine Geschwindigkeit von v_e erreichen, um den Faktor 10^{79} steigen zu lassen. Das macht Wasserstoff zu einem flüchtigen Stoff, zumindest im kosmischen Zeitmaßstab.

Wir werden nun sehen, wie die Venus ihr Wasser verloren hat. Der sich selbst verstärkende Treibhauseffekt könnte das Wasser in die Atmosphäre gebracht haben, wo es der Photodissoziation durch ultraviolette Solarstrahlung unterworfen wurde. Der daraus entstandene Wasserstoff hätte dann in den Weltraum entweichen können. Zurückgeblieben wäre Sauerstoff, der durch Reaktionen mit den Oberflächenmineralen aufgebraucht worden wäre. Diese Erklärung ist möglich, aber natürlich können wir nicht sicher sagen, dass sie richtig ist. Auf den inneren Planeten ist Wasserstoff ein flüchtiger Stoff, wogegen die Bedingungen auf den äußeren Planeten sehr unterschiedlich sind. Auf diesen Planeten führen niedrige Temperaturen (s. Tab. 4) zu geringen Werten für die wahrscheinlichste Geschwindigkeit v_0 , und die starke Schwerkraft (s. Tab. 3) bedingt hohe Werte für die Fluchtgeschwindigkeit v_e . Das Ergebnis ist ein vernachlässigbarer Teil von Wasserstoffatomen, denen die Flucht gelingen kann. Die äußeren Planeten bestehen hauptsächlich aus Wasserstoff, welcher der häufigste Bestandteil des ursprünglichen Sonnensystems war. Dieser Wasserstoff blieb bis zum heutigen Tag in ihren Atmosphären beherrschend.

Andererseits konnten die Satelliten der inneren Planeten aufgrund ihrer geringen Gravitation überhaupt keine Atmosphäre behalten. Im Fall des Merkur - die Schwerkraft ist klein und die Temperatur hoch - erwarten wir keine Atmosphäre.

Literatur

- [1] T.Graedel, P.Crutzen, Chemie der Atmosphäre
- [2] T.Morris, Principles of Planetary Biology,
- [3] Ch.Junge, Die Entwicklung der Erdatmosphäre, Mainz
- [4] P.Ward, D.Brownlee, Unsere einsame Erde, Springer
- [5] M.Schidlowski, Die Geschichte der Erdatmosphäre
- [6] T.Staudacher, P.Sarda, Die Entwicklung der Atmosphäre aus dem Erdmantel; Spektrum, 1993)
- [7] P.Fabian, Leben im Treibhaus, Springer
- [8] R.Goody, J.Walker, Atmosphären, Enke
- [9] C. de Duve, Ursprung des Lebens, Spektrum
- [10] G.Kreisel, C.Wolf, W.Weigand, M.Dörr, Der lange Weg zur Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff unter präbiotischen Bedingungen, Jena 2003

Teil 2 Struktur und Eigenschaften der heutigen Atmosphäre

Allgemeine Zielsetzungen und Begründungen

Bei der Erklärung des Gesamtsystems Erde nehmen die Stoff- und Energieaustauschprozesse der Atmosphäre einen bedeutsamen Raum ein. Einerseits sind die wissenschaftlichen Erkenntnisse in der Erforschung und Modellierung der Atmosphäre in den letzten Jahren exponentiell angestiegen, zum anderen werden Umweltprobleme im Zusammenhang mit der Atmosphäre in der Öffentlichkeit auch intensiver wahrgenommen bis hin zu filmischen Darstellungen von Katastrophen.

Aus der Fülle existierender Informationen wird eine Auswahl dargestellt, die in kurzen Umrissen die eher deskriptiven Elemente und Sichtweisen der Geowissenschaften versucht zu verbinden mit den Grundlagenwissenschaften Physik und Chemie. Dazu ist auch notwendig eine Reduktion der zum Teil sehr komplexen Zusammenhänge auf wenige unterrichtstaugliche Beispiele indem nur ‚schulrelevante‘ Gesetzmäßigkeiten zugrunde gelegt werden, die auch im Physik- und Chemieunterricht thematisiert werden können. Damit soll erleichtert werden, sowohl geowissenschaftliche Inhalte zu transportieren, als auch den Fachunterricht durch kontextorientierte Beispiele lebendiger zu gestalten.

Auf der Kenntnisbasis der beschriebenen naturwissenschaftlichen Modelle können dann Wertungen zu aktuellen Umweltproblemen im Ansatz selbständig entwickelt werden. Die Möglichkeit zu fachlich fundierten, kritischen Hinterfragen von öffentlich gehandelten Erklärungsmustern für Umweltprobleme ist ein emanzipatorischer Beitrag der Naturwissenschaften zur Meinungsbildung.

Sachinformationen

1 Grundlegende Informationen

1.1 Struktur der heutigen Atmosphäre

Ein unbefangener Blick in den Himmel zeigt, dass eine Gliederung, Schichtung oder Struktur der uns umgebenden Lufthülle nicht ohne weiteres erkennbar ist. Es bleibt merkwürdig, dass die gleichmäßig durchsichtige Atmosphäre eine Struktur haben soll.

Erste Erkenntnisse darüber wurden aber schon vor langer Zeit durch Ballonaufstiege mit Druck- und Temperaturmessungen gewonnen.

Die nach dem heutigen Kenntnisstand gewonnen Einordnungen von Messungen und Phänomenen der Atmosphäre zeigt die Abb. 1.

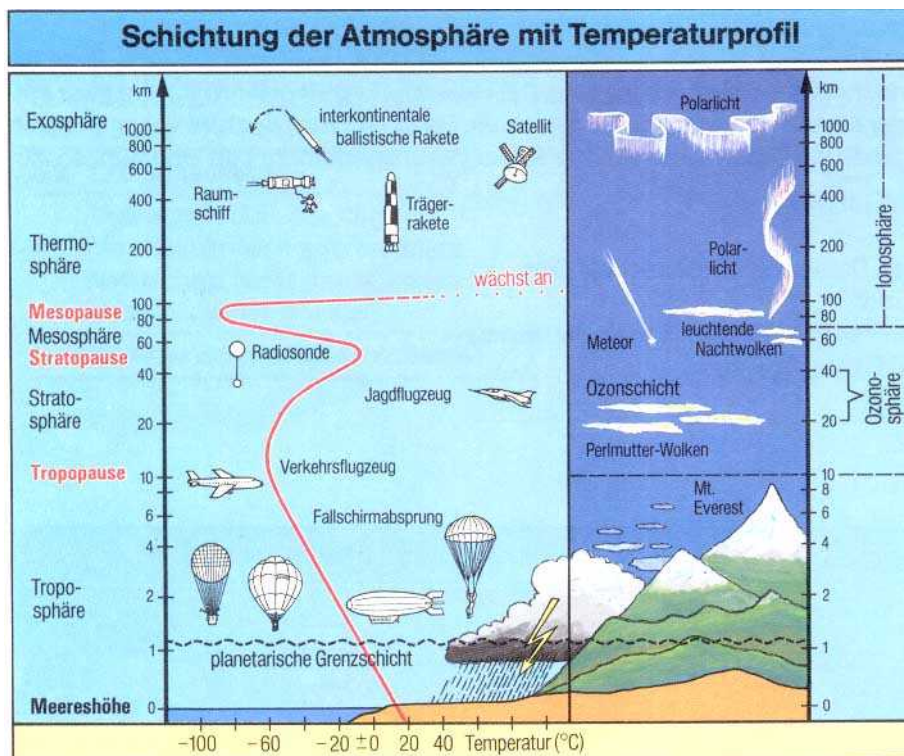


Abb. 1: Stockwerke der Atmosphäre mit einigen atmosphärischen Erscheinungen (Umweltbereich Luft, Hrsg. Fond der chemischen Industrie, Frankfurt)

Die gewählte logarithmische Skala erlaubt eine Übersicht über die Gesamtstruktur. Die unteren 100 km werden jedoch deutlicher wiedergegeben mit einer linearen Höhenskala (Abb. 2), bei der zusätzlich die Abnahme der Luftdichte und des Drucks angezeigt werden. Aus beiden Darstellungen lässt sich als zentrale Begründung für eine Strukturierung der Gashülle ableiten: der Temperaturverlauf. Während es in den untersten ca. 12 km mit zunehmender Höhe kälter wird, bleibt die Temperatur weitere ca. 10 km zunächst konstant und steigt dann für ca. 30 km sogar wieder an. In der Mesosphäre erfolgt wieder eine Abkühlung, bevor in der äußersten Schicht, der Thermosphäre wieder eine starke Erwärmung erfolgt.

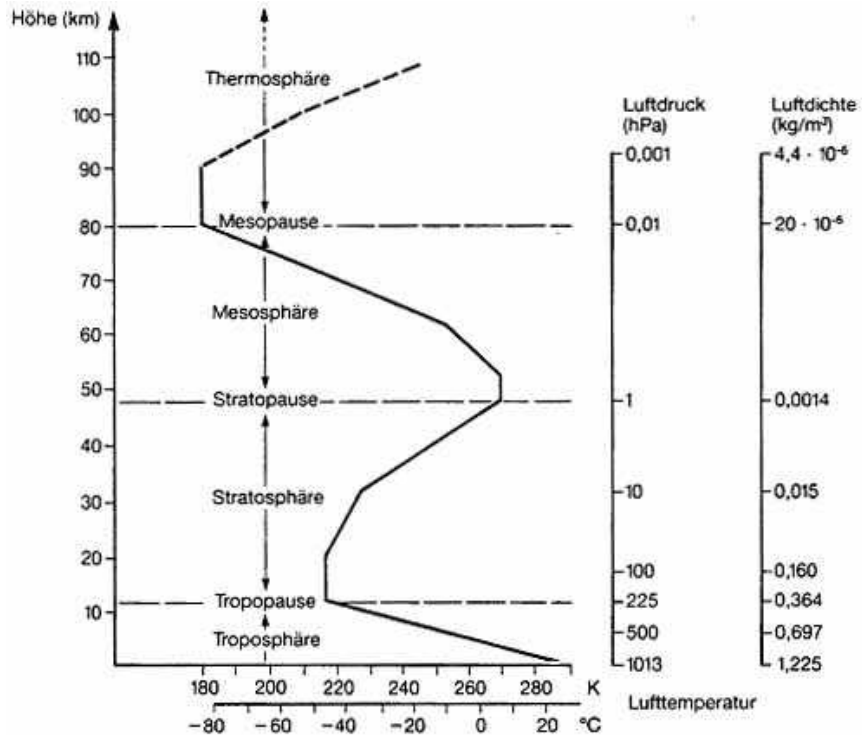


Abb. 2: Mittlere vertikale Temperaturverteilung (Schema)

Diese so unterschiedlichen Verhalten soll nun im Einzelnen erklärt und begründet werden.

1.2 Die Einteilung der Stockwerke

Die relativ höchste Temperatur von ca. 20°C entsteht am Erdboden durch die Einstrahlung der Sonne, deren maximale Energie im sichtbaren Bereich (siehe Abb. 3) ungehindert bis zum Erdboden gelangt und dort für eine entsprechende Aufheizung sorgt. In den untersten ca. 10 km, der sogenannten **Troposphäre**, erfolgt mit zunehmender Höhe eine Abkühlung, die durch ein Gedankenmodell erläutert werden soll. Man verfolgt den Weg eines fiktiven Luftpaket von 1 m³, dass keine Energie mit der Umgebung austauschen kann (adiabatische Verhältnisse). Es steigt nun mit einer Temperatur von 20°C vom Erdboden auf, weil es wärmer ist als die umgebende Luft und daher eine geringere Dichte hat. Dieser Dichteunterschied führt zu einem Auftrieb.

Beim Aufsteigen dehnt sich dieses Luftpaket jedoch aufgrund des geringeren Luftdrucks aus, so dass bei gleicher innerer Energie jedoch größerem Volumen die Temperatur sinkt. Solange die Temperatur dieses Luftpaketes nur etwas höher liegt als die Umgebungstemperatur, kann sich dieser Aufstieg fortsetzen bis zur Tropopause in ca. 10 bis 12 km Höhe und mit Temperaturen von ca. -50°C. Oberhalb der Tropopause wird es nicht mehr kälter, also gibt es auch keinen weiteren Auftrieb für das Luftpaket, sondern die ‚Innen‘- und ‚Außen‘temperatur ist an der Tropopause gleich groß. Nach dem Temperatenausgleich kann dieses abgekühlte Luftpaket nun wieder bis zum Erdboden absinken, weil es im Vergleich zur umgebenden wärmeren Luft dann schwerer geworden ist. Die Schichtung in der Troposphäre ist also instabil, es gibt ein stetes auf und ab, das als turbulente Struktur bezeichnet wird.

Die **Tropopause** trennt also die Troposphäre von der Stratosphäre aufgrund der Änderung des Temperaturprofils.

Eine Erklärung des deutlichen Temperaturanstieges innerhalb der **Stratosphäre** von -50°C bis ca. 0°C bis hin zur **Stratopause** erfolgt durch Wechselwirkung der Sonneneinstrahlung mit den dort befindlichen Gasen und führt damit zu einer Absorption. Ein Beweis dafür, dass diese Strahlungsabsorption bei der Einstrahlung der Sonne auf die Erde tatsächlich geschieht, kann durch spektrale Untersuchungen erbracht werden.

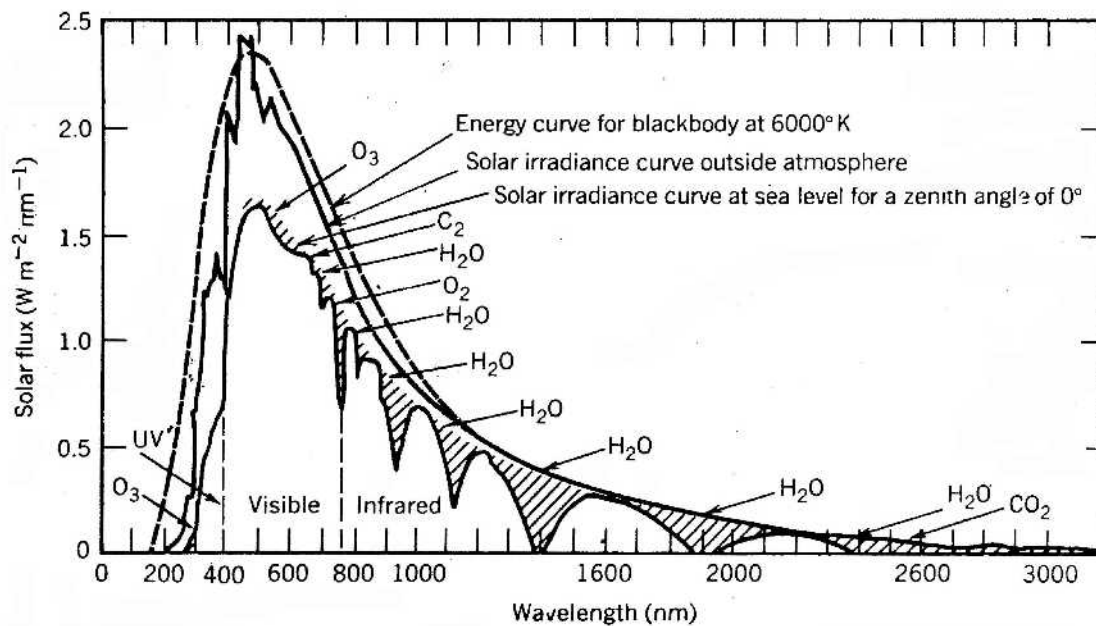


Abb. 3: Sonneneinstrahlung außerhalb der Erdatmosphäre und am Erdboden

Außerhalb der Erdatmosphäre sind Satellitenmessungen des Strahlungsspektrums vorgenommen worden (Abb. 3, oberer Kurvenzug). Der vierteilige, untere Kurvenzug stellt das Spektrum des Strahlungsflusses am Erdboden dar. Offensichtlich ist durch die dazwischen liegende Atmosphäre der Strahlungsfluss in einigen Spektralbereichen geringer geworden. Der zum Teil schräg schraffierte Differenzbereich stellt also die gemessene Absorption der Atmosphäre dar, die hervorgerufen wird - wie im einzelnen gekennzeichnet - durch die Absorption von Wasserdampf, Kohlendioxid, Sauerstoff und Ozon.

Der Spektralbereich unterhalb von 400 nm ist besonders wichtig für die durch die Ozonschicht verursachte Absorption der schädigenden UV-B und UV-C Strahlung und wird in gespreizter Form in Abb. 4 dargestellt.

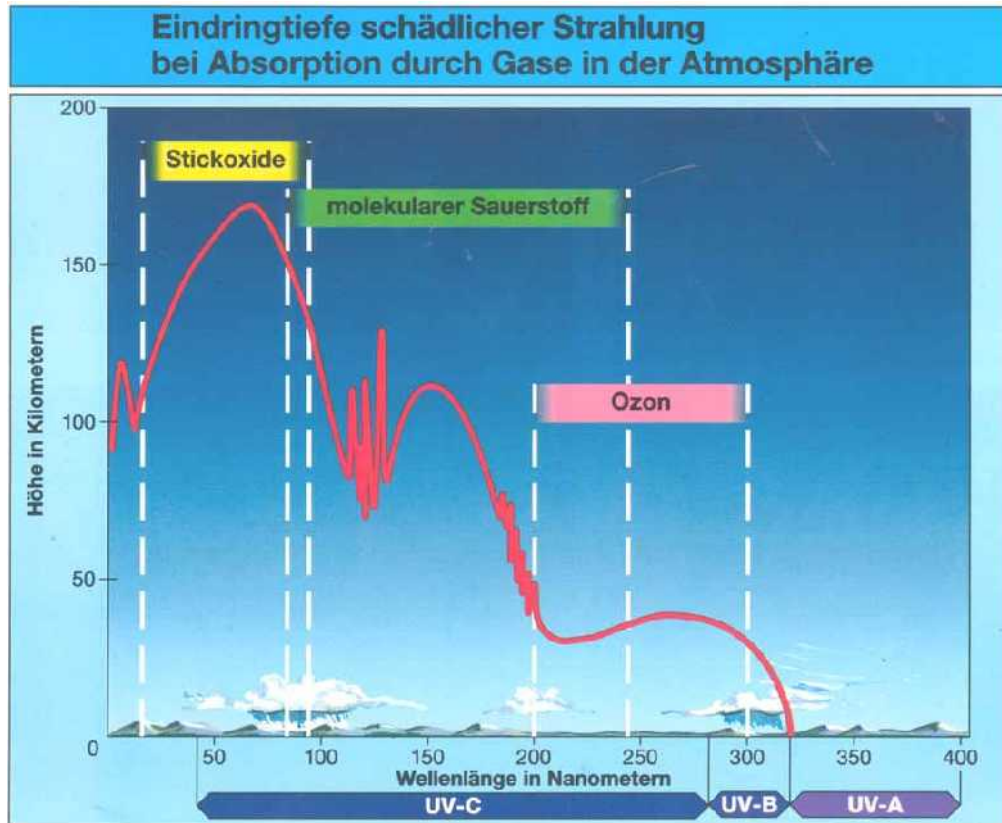


Abb. 4: Strahlungsabsorption im Ultraviolett-Bereich
(Umweltbereich Luft, Hrsg. Fond der chemischen Industrie, Frankfurt)

Eine Verringerung der Ozonkonzentration in der Stratosphäre wird einen erhöhten Anteil von UV-B Strahlung am Erdboden zur Folge haben.

Auch bei der Satellitenmessung des Abstrahlungsspektrums der Erde stellt man Absorptionen in der Atmosphäre fest, die auch hier durch Ozon, Kohlendioxid und Wasserdampf verursacht werden.

Während das Maximum der Einstrahlung bei etwa 400 nm - also im sichtbaren Bereich - liegt, ist das Spektrum der Abstrahlung weit ins Infrarot verschoben. Das idealisierte Maximum von ca. 17 μm entspricht der Abstrahlung eines idealisierten (schwarzen) Körpers von 27°C (siehe 2.2.1). Die infrarote Abstrahlung im Bereich von 14 bis 16 μm ist durch die Absorption des Kohlendioxid zu ca. 2/3 behindert und führt daher zur Erwärmung der Atmosphäre, dem natürlichen Treibhauseffekt.

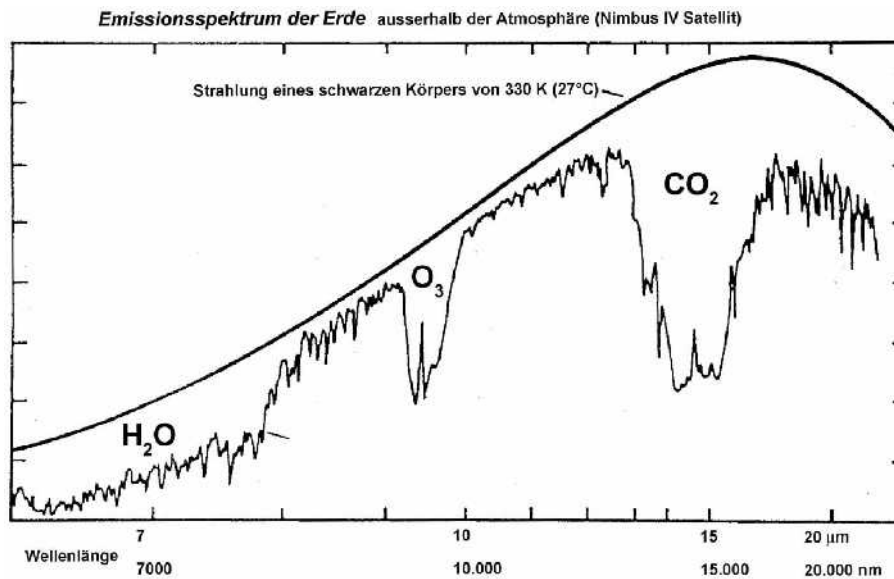


Abb. 5: Emissionsspektrum der Erde gemessen außerhalb der Atmosphäre

Damit ist nun ein Nachweis erbracht, dass die Erwärmung in der Stratosphäre auch durch Strahlungsabsorption erfolgt.

Die Schichtung innerhalb der Stratosphäre ist stabil, das fiktive Luftpaket erfährt also keinen weiteren Auftrieb. Es liegen die relativ kalten Luftschichten, daher mit höherer Dichte, unter den wärmeren mit relativ geringerer Dichte. Es gibt - anders als in der Troposphäre - keinen turbulenten Austausch.

Da in der **Mesosphäre** (ca. 48 bis 80 km) die Luftdichte auf weniger als 1/1000 verringert ist, vermindert sich auch die Aufheizung durch Wechselwirkung von Strahlung und Gasen so stark, dass sich die Atmosphäre mit einem ähnlichen Temperaturgradienten abkühlt wie die Troposphäre.

Die Temperaturzunahme in der **Thermosphäre** (ab ca. 80 km) wird erst erklärbar aus den unterschiedlichen Formen der Energie- oder Wärmeübertragung. Von den drei Möglichkeiten der Wärmeleitung:

1. direkte Übertragung der Teilchenschwingungen von Festkörper zu Festkörper (auch metallische Wärmeleitung)
2. Wärmeleitung durch Konvektion (energiereiche, warme Luft dehnt sich aufgrund der höheren Teilchengeschwindigkeit aus und steigt mit dann geringerer Dichte auf)
3. elektromagnetische Strahlung der Wellenlängen von 10^{-4} bis 10^{-6} m (siehe 2.2.1)

findet in der Thermosphäre der Übergang von einer Lufttemperatur zu einer Strahlungstemperatur statt. Daher wird der Temperaturverlauf in den Abb. 1 und 2 dort nur gestrichelt dargestellt.

1.3 Die Globale Dynamik der Atmosphäre

Die Bewegung der Gase erhält natürlich den primären Antrieb durch die Sonne. Obwohl eine Verallgemeinerung und damit eine genauere Vorhersagemöglichkeit dieser Bewegungen bis

in regionale Skalen aufgrund des chaotischen Verhaltens bis heute nicht realisierbar ist, lassen sich die Vorgänge im globalen Maßstab vereinfacht darstellen. Das Zusammenspiel von Wärmegradient und Schwerkraft führt zum oberen Zirkel (Abb.6). Die Konvektion beschreibt den Aufstieg und das Absinken warmer und kalter Luft, durch die gravitativen Kräfte der Erddrehung wird die Fließrichtung zum Äquator bestimmt.

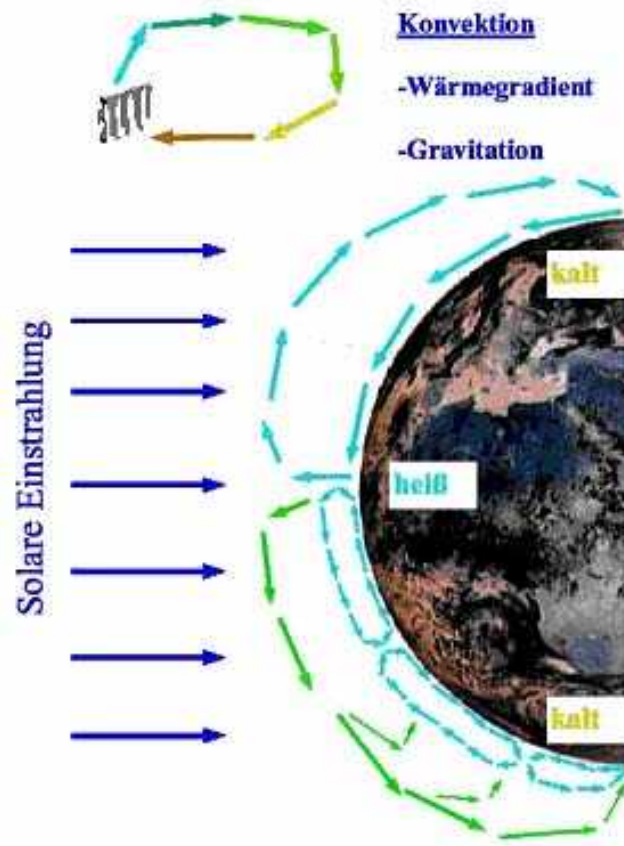


Abb. 6 Konvektionszellen als Folge der solaren Einstrahlung

Bei genauerer Sicht löst sich dieser Zirkel in mehrere Unterteilungen auf. Die innere, äquatoriale (Hadley-Zelle) ist der mächtigste Motor der globalen Dynamik. Durch diese Dynamik werden die großen Klimabereiche Passatwinde, Wüstengürtel und Regenwaldzonen erzeugt.

In einer schematisierten Übersicht lässt sich der Zusammenhang zwischen Hoch- und Tiefdruckentstehung sowie die daraus resultierenden Windrichtungen verdeutlichen.

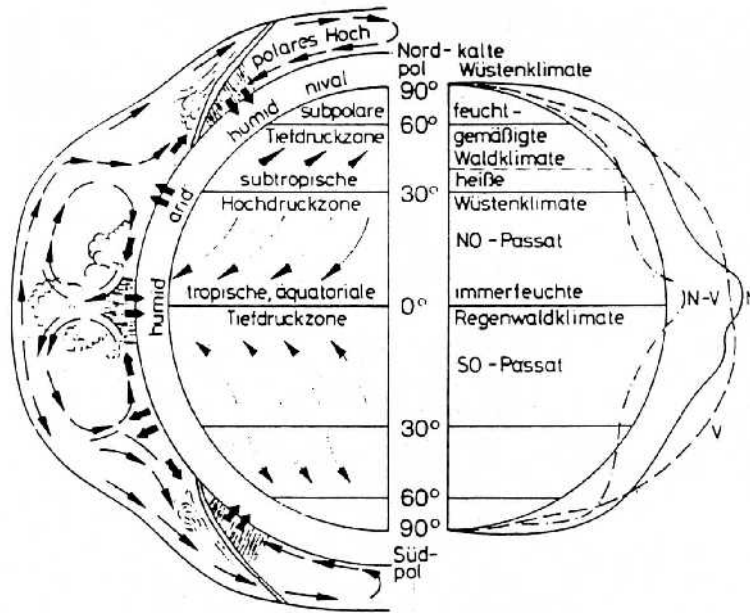


Abb. 7: Querschnitt durch die globale Dynamik
Ausprägung von typischen Klimaten

Die Tiefdruck- und Hochdruckzonen sind sehr lagestabil, so dass auch die aus dieser Dynamik entstehenden, gleichbleibenden Niederschlagshöhen zu recht konstanten Klimaten führen.

Löst man diese Luftbewegungen zeitlich in Einzelvorgänge auf, entstehen z.B. einzelne subtropische Hoch-(Über)-druckzellen, die aufgrund der Erdrotation in Richtung des Äquators bewegt werden. Dies geschieht nicht gradlinig, sondern diese Luftpakete erfahren eine Rotation nach rechts oder links entsprechend den Nord-Ost oder Süd-Ost Passatwinden. Diese Drehung wird verursacht durch die Folgen einer Bewegung auf einer Kugeloberfläche (Abb. 8).

Ein äquatoriales Luftpaket hat eine Bahngeschwindigkeit von 1674 km/h. Bei seiner Bewegung nach Norden und behält es dabei aus Trägheitsgründen seine Geschwindigkeit bei, so dass es - bezogen auf die relativ geringere Geschwindigkeit der dortigen Erdoberfläche von 1449 km/h - nach rechts abgelenkt wird. Entsprechendes gilt für die Bewegung von Norden nach Süden, wobei sich die Bahngeschwindigkeit der Erdoberfläche von 887 km/h auf 1449 km/h erhöht und sie damit relativ zum darüber schwebenden Luftpaket schneller wird, so dass auch hier eine Rechtsdrehung resultiert. Die diese Ablenkung bewirkende Kraft heißt Coriolis-Kraft. Diese Scheinkraft tritt auch auf als rechtwinkliges Abweichen beim einem Versuch, einen Brummkreisler zu kippen.

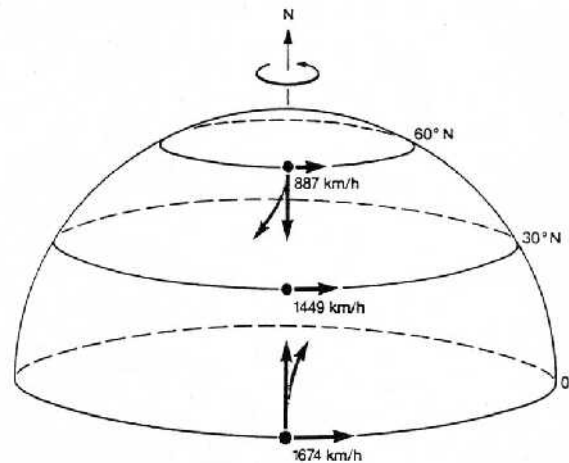


Abb. 8: Entstehung der Rotation von Hochdruckgebieten auf der Nordhalbkugel

1.4 Mesoskalige Dynamik und Fronten

Bei einer räumlichen Auflösung der Dynamik in eine mesoskalige Größenordnung von ca 20 bis 2000 km wird die Bewegung der Luftmassen durch die Entstehung regionaler Hoch- und Tiefdruckgebiete erkennbar. Diese Gebiete entwickeln sich - anders als die globalen Hoch- und Tiefdruckgebiete aus thermischen Differenzen - überwiegend aus der Strömungsdynamik. Der zeitliche Ablauf der Entstehung eines Tiefdruckgebietes (einer Zyklone) beginnt mit dem zuerst ungestörten, entgegengesetzten Fluss kalter und warmer Luft. Als ein Ausgangspunkt ist die im zeitlichen Mittel konstant verlaufende Grenze zwischen der polaren Kaltluft und der subpolaren Tiefdruckzone bei 60° möglich (① in Abb.9). Aus sehr unterschiedlichen Gründen kann sich eine Störung ergeben durch Hindernisse am Erdboden, eine kleinzellige Thermik oder den berühmten Flügelschlag eines Schmetterlings, die zum Auslöser einer Drehbewegung wird ②. Damit entsteht eine Warm- und eine Kaltfront mit unterschiedlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Die Kaltfront bewegt sich schneller als die Warmfront ③④, weil ein bodennaher Keil aus schwerer Kaltluft die warme Luft schneller verdrängt als eine eher walzenförmige Warmfront die schwere Kaltluft. Die Kaltfront kann die Warmfront einholen und sogar überholen. In diesem Fall unterwandert der schnelle Kaltluftkeil die warme Luft und drängt sie nach oben ab, es bildet sich eine sogenannte Einschließung ⑤ (Okklusion). Im Endstadium dieser Zyklone ist der ursprüngliche Frontverlauf wiederhergestellt, nur in der Höhe über der Kaltfront ⑥ bewegen sich noch Restmengen der eingeschlossenen Warmluft.

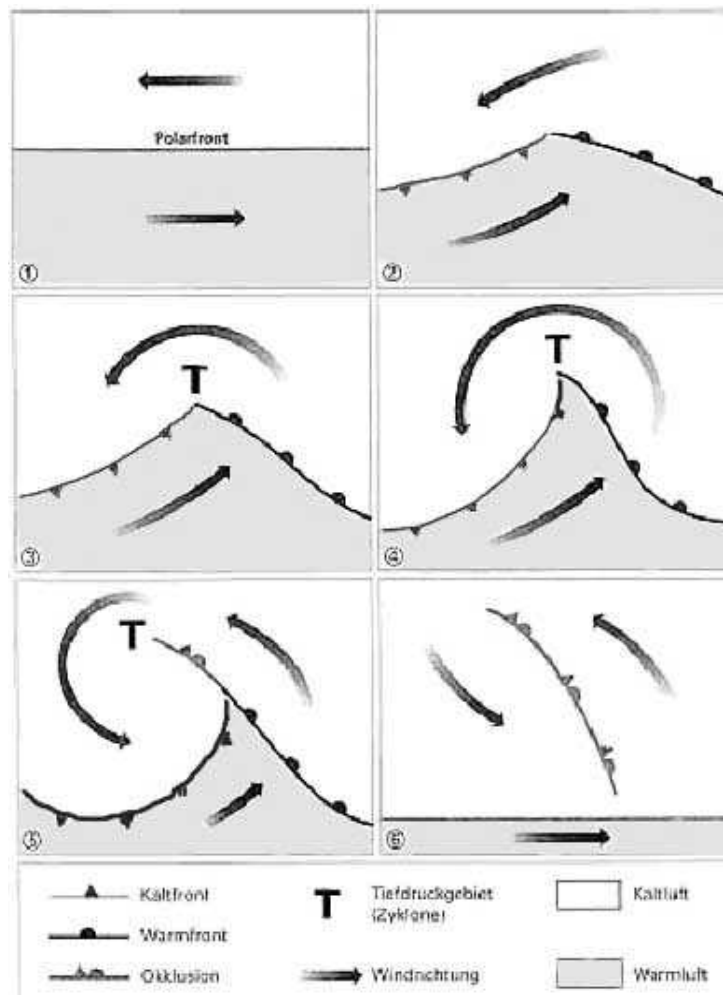


Abb. 9: Lebenslauf einer Zyklone

Diese zeitlich und räumlich komplexen Abläufe sind nur schwer auf die zweidimensionale Papierebene zu reduzieren, so dass zur weiteren Erläuterung noch ein Querschnitt durch die Mitte von Zustand ④ der Abb. 9 das Wettergeschehen zu diesem Zeitpunkt genauer beschreibt.

Tabelle 1: Benennung der in Abb. 10 gezeigten Wolkentypen

Höhe (km)	Namen	Kürzel	Beschreibung
2 - 7	Haufenwolken, Cumulus	Cu	Wasserwolke mit scharfer Untergrenze
2 - 7	Alto cumulus	Ac	Wassertröpfchen und Eiskristalle
0 - 13	Cumulonimbus	Cb	hoch aufragende Gewitterwolke
0 - 2	Nimbostratus	Ns	strukturlose, dunkle Wasserwolke
2 - 7	Altostratus	As	strukturlose, graue Mischwolke
7 - 13	Cirrus	Ci	hohe, reine Eiswolken

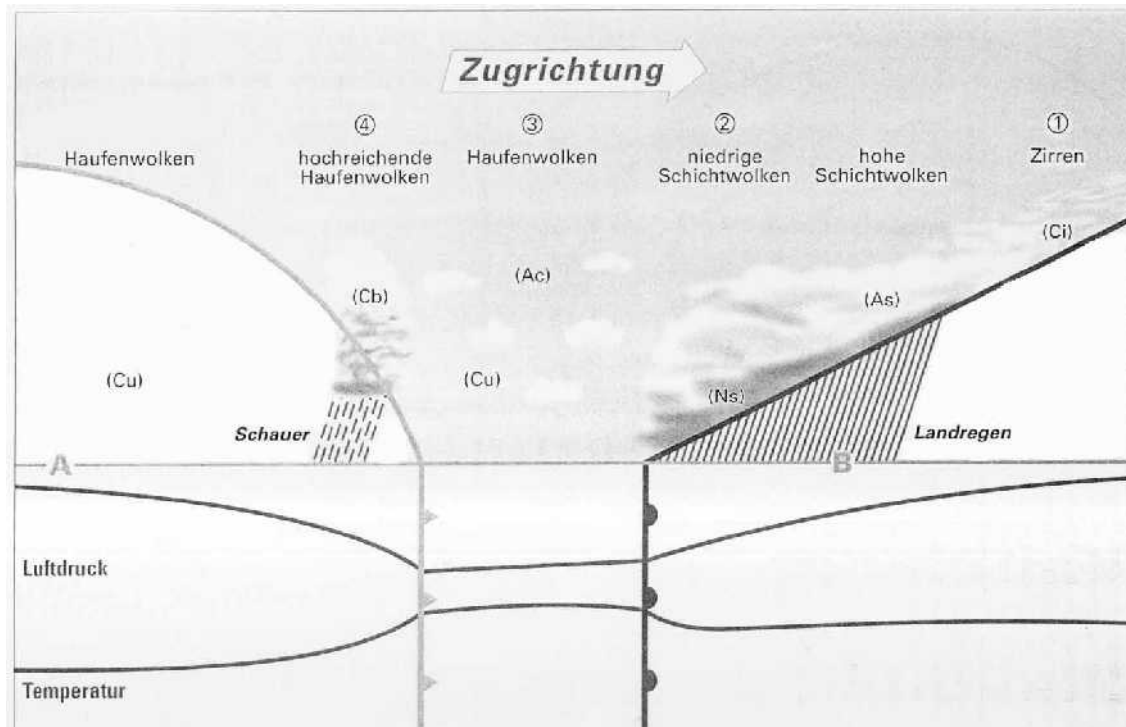


Abb. 10: Wetterphänomene beim Durchgang eines Frontsystems

Der Durchgang einer Warmfront wird durch das Auftreten von hoher Cirrusbewölkung angekündigt, auf die anschließend Stratusbewölkung mit flächigen sogenannten Landregen auftritt. Das langsame Aufgleiten der warmen, relativ feuchten Luft führt zur Abkühlung, zur Kondensation und zum gleichmäßigen Abregnen der Wolken auf einer Breite von 100 bis 300 km. Im mittleren, warmen Bereich wird es aufgelockerte Kumulusbewölkung geben. Die nachfolgende Kaltluft schiebt die Warmluft schnell nach oben, so dass der Niederschlag in Schauern auftritt.

Die Temperatur steigt natürlich im Warmluftbereich an, ebenso wird dieses Tief durch ein Absinken des Luftdrucks gekennzeichnet.

1.5 Lokale Phänomene und Schichtungen

Eine ungefähre Einteilung der Atmosphäre in Größenordnungen ist durch die Zuweisung von Makro- (über 100 km), Meso- (bis 100 km) und Mikro- (bis 1000 m) 'Scales' möglich. Für den lokalen Bereich - also etwa zwischen 100 m und 5000 m - soll als besonders bedeutsamer Aspekt der atmosphärischen Dynamik ihr vertikaler Zustand näher beschrieben werden.

Die möglichen Zustände: stabil, labil und indifferent sollen wieder in einem Modell verdeutlicht werden. Als Ausgangspunkt für eine Modellierung wird wieder ein Luftpaket von 1m^3 mit den Zustandsparametern: Temperatur, Druck, Dichte, Volumen und Wasserdampfgehalt betrachtet. Dieses Luftpaket hat am Erdboden eine Temperatur von 20°C bei Normaldruck. Wird es nach oben bewegt, dehnt es sich wegen des geringeren Luftdrucks aus, hat daher eine geringere Dichte und eine niedrigere Temperatur. Diese Temperaturabnahme wird durch den Hebungsgradienten mit $1^\circ\text{C}/100\text{m}$ beschrieben. (zur

Vereinfachung gilt die Annahme, dass kein Temperatur/Energieaustausch mit der Umgebung erfolgt, der Vorgang also als adiabatisch bezeichnet wird). Im Unterschied dazu beschreibt der Schichtungsgradient die tatsächliche gemessenen Temperaturänderung der freien Atmosphäre.

Diese Verhältnisse sollen in drei Fallstudien erläutert werden:

1. (Mitte von Abb. 11) Unser Modellpaket von 1 m^3 hat sich am Boden auf 20°C aufgewärmt und wird von 0 m und 20°C bis auf 1000 m und 10°C gehoben. Es hat sich also entsprechend einem Hebungsgradienten von $1^\circ\text{C}/100\text{ m}$ abgekühlt. Herrscht nun in der umgebenden freien Atmosphäre in 1000 m Höhe ebenfalls eine Temperatur von 10°C , ist also der Schichtungsgradient ebenfalls $1^\circ\text{C}/100\text{m}$, nennt man die thermische Schichtung indifferent, weil in jeder Höhe die Temperatur des Paketes der Umgebung entspricht und daher weder ein Auftrieb noch ein Abtrieb hervorgerufen wird, es würde also in jeder Höhe verharren.

2. (linke Hälfte von Abb. 11) Ist der Schichtungsgradient A mit $0,8^\circ\text{C}/100\text{m}$ geringer als der Hebungsgradient mit $1^\circ\text{C}/100\text{m}$, ist die Temperatur des Paketes immer geringer als die Umgebungstemperatur, es wird in jeder Höhe einen Abtrieb erfahren und zu seinem Ausgangspunkt zurückkehren. Diese Schichtung nennt man stabil.

3. (rechte Hälfte von Abb.11) Bei einem Schichtungsgradienten B der freien Atmosphäre von $1,2^\circ\text{C}/100\text{m}$ hat diese in 1000 m Höhe eine Temperatur von 8°C , das Luftpaket wäre immer wärmer und leichter als die Umgebung und würde weiter aufsteigen in einer labilen Schichtung.

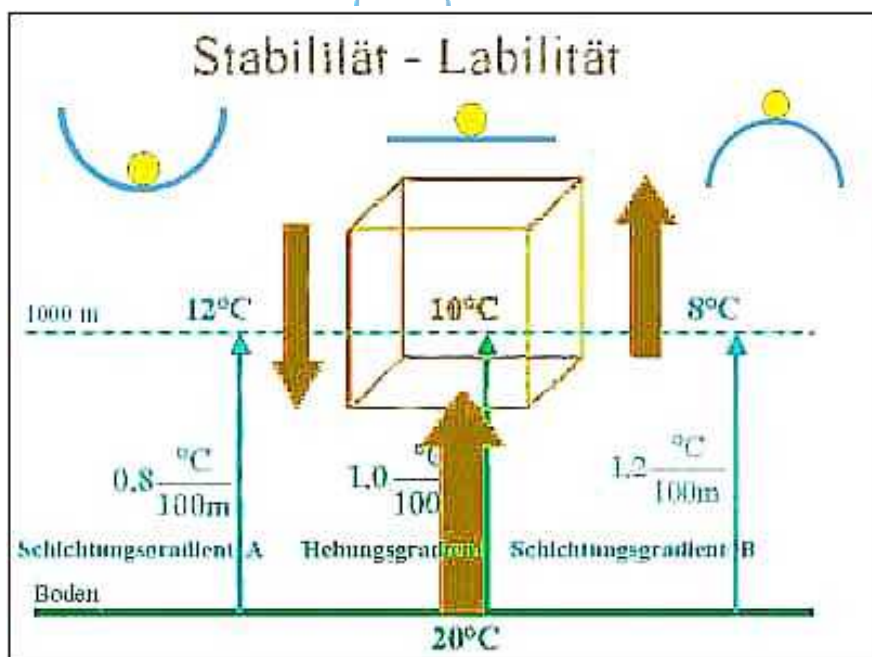


Abb. 11: Stabilitätsunterschiede bei verschiedenen Temperaturgradienten

Der Stabilitätszustand der Atmosphäre wird also durch das Verhältnis von Hebungsgradient zu Schichtungsgradient bestimmt.

Die Annahme des konstanten Hebungsgradienten von $1^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ bezieht sich auf den Aufstieg trockener Luft (trockenadiabatischer Gradient). Dieser kann schwanken zwischen ca. 0,8 und 1,2, je nach Aufwärmung des Bodens durch die Sonneneinstrahlung. Die reale Atmosphäre enthält jedoch zusätzlich Feuchtigkeit, die beim Abkühlen auskondensieren kann. Dabei wird Kondensationswärme frei, so dass eine geringere Abkühlung erfolgt. Dieser sogenannte feuchtadiabatische Hebungsgradient beschreibt mit Werten von 0,3 - 0,9 $^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ daher eine geringere Abkühlung als der einfache trockenadiabatische Gradient mit $1^{\circ}\text{C}/100\text{m}$.

In der Praxis wird der Gradient durch Ballonaufstiege mit Temperatur- und Feuchtemessungen ermittelt.

Für die Auswertung einer Beispielmessung in Stuttgart, Tab. 2, wurde jeweils der Hebungsgradient verglichen mit dem Schichtungsgradienten. Vergleicht man also die Werte des Hebungsgradienten von $0,8^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ in Spalte 2 mit den Werten des gemessenen Schichtungsgradienten in Spalte 3, ergibt sich eine stabile Schichtung der freien Atmosphäre.

Im zweiten Fall bei einer Bodentemperatur von 23°C und einem Hebungsgradienten von $1^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ zeigt die Messung ab 1000 m Höhe, dass eine labile Schichtung vorliegt.

Tabelle 2: Ergebnisse von Ballonmessungen in Stuttgart

Messung Stuttgart:

Höhe:	$0,8 \frac{^{\circ}\text{C}}{100\text{m}}$			
3500 m	-8°C	-15°C	-12°C	-2°C
3000 m	-4°C	-10°C	-7°C	1°C
2500 m	0°C	-5°C	-2°C	4°C
2000 m	4°C	0°C	3°C	7°C
1500 m	8°C	5°C	8°C	10°C
1000 m	12°C	10°C	13°C	13°C
500 m	16°C	15°C	18°C	
0 m	20°C	20°C	23°C	

Diese Daten lassen sich auch im folgenden Diagramm einfach darstellen, bei dem wieder von einer Bodentemperatur von 20°C ausgegangen wird. Der Anstieg der Geraden des konkreten Messprofils liegt mit $0,8^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ zwischen dem der Trockenadiabate mit $1,0^{\circ}\text{C}/100\text{m}$ und der Feuchtadiabate von $0,6^{\circ}\text{C}/100\text{m}$.

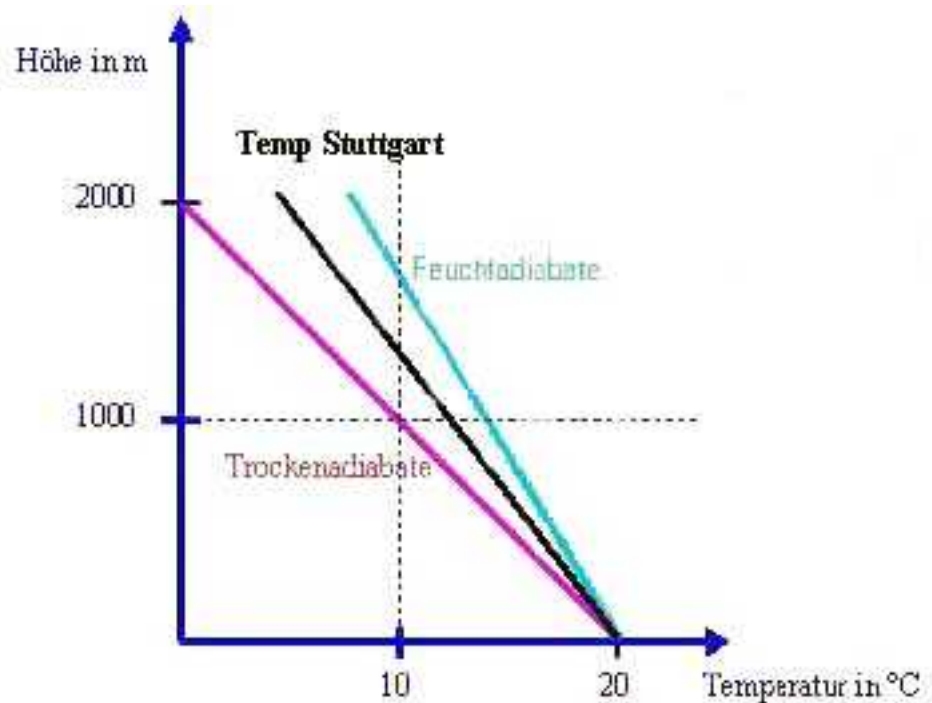


Abb. 12: Temperaturprofil bei einer Ballonmessung

Der Punkt, von dem an das aufsteigende Paket nicht mehr durch den trocken-, sondern den feuchtadiabatischen Gradienten beschrieben wird, ist der Kondensationspunkt. Dieser hängt ab vom Wasserdampfgehalt, der Temperatur und von Höhe oder Druck. Sind nun die vertikalen Temperatur- und Feuchteverhältnisse durch Ballonaufstiege bekannt, lässt sich recht einfach bestimmen, von welcher Höhe an der Wasserdampf zu einer Wolke kondensiert, also das Hebungs-Kondensationsniveau.

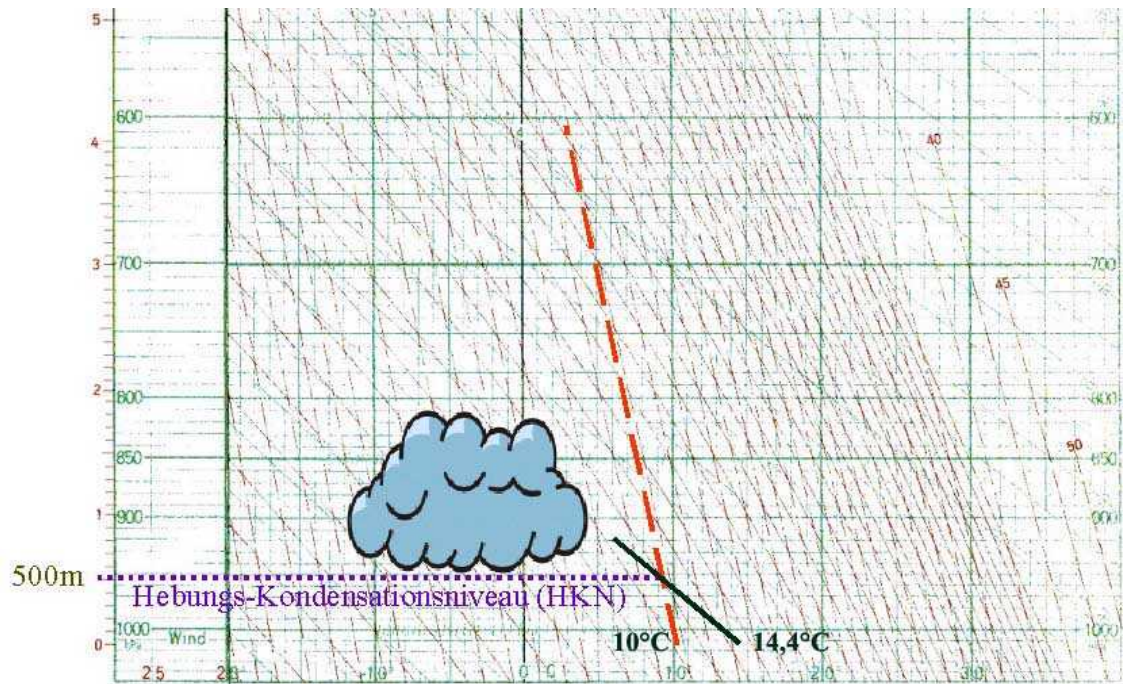


Abb. 13: Bestimmung des Hebungs-Kondensationsniveaus

Zur Unterstützung der Auswertung werden in der Regel sogenannte Nomogramme (Abb.13) nach Stüve benutzt, bei denen zusätzlich zur Temperatur (x-Achse) auf der y-Achse Höhe und Druck, sowie mit den Schräglinien die Trockenadiabaten gezeichnet sind.

Aus den Schnittpunkten lassen sich eine Fülle meteorologischer Erkenntnisse gewinnen, wie die Höhe eines thermischen Auftriebes, die Obergrenze eines Gewitterambosses und z.B. in Abb. 13 das Hebungs-Kondensationsniveau bei 14,4°C mit 500 m Höhe (näheres siehe Baustein 1)

1.6 Chemie der Stratosphäre

Chemische Prozesse in der Atmosphäre laufen überwiegend als Reaktionen in der Gasphase unter Beteiligung von Radikalen ab. Da die Konzentrationen der Stoffe wegen der geringen Gasdichte in der Höhe sehr gering sind, existieren eine Fülle unterschiedlicher Verbindungen relativ stabil nebeneinander. Der grundsätzliche Stoffkreislauf besteht aus den natürlichen und anthropogenen Emissionen als Quellgase. Diese unterliegen je nach Höhe einer Umwandlung durch photochemische Prozesse, die direkt durch mehr oder weniger kurzwellige Sonnenstrahlung erzeugt werden oder indirekt durch Reaktionen mit dem photochemisch erzeugten Ozon ablaufen.

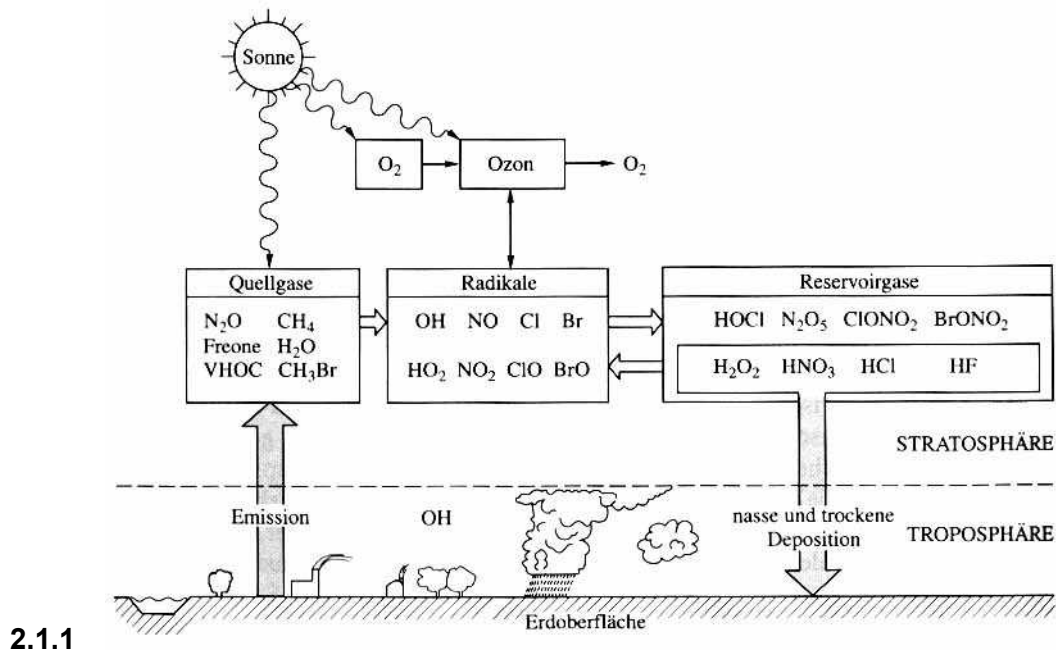


Abb. 14 Übersicht über die Atmosphärenchemie

[Nach: D. Möller, Luft, Berlin, 2003]

Aus den so gebildeten Reservoiren gelangen die Gase sehr langsam aufgrund der stabilen Schichtung der Stratosphäre entweder durch Bindung an Tröpfchen oder an Stäube als nasse und trockene Depositionen wieder zum Erdboden.

Eine anschauliche Darstellung der Zusammensetzung der Atmosphäre ergibt sich, wenn man die Bestandteile als Höhe in einer unter Normalbedingungen (0°C, 1013 hPa) befindlichen Gassäule ausdrückt, daraus errechnet sich eine Gesamthöhe von ca. 8 km. Die Ozonkonzentration wird oft in dieser Form angegeben, 1 cm Säulenhöhe entspricht 1000 Dobson Units, die Tabelle weist also 350 DU aus.

Tab. 3: Bestandteile der Atmosphäre ausgedrückt als Säulenhöhe von Gasen bei Normaldruck

Stickstoff	ca. 6250 m
Sauerstoff	ca. 1670 m
Argon	ca. 74 m
Wasserstoff als ideales Gas	ca. 35 m
Kohlendioxid	ca. 2,5 m
Edelgase ohne Argon, zusammen	ca. 0,20 m
Ozon	ca. 0,0035 m

Die Reaktionen der Atmosphäre verlaufen in sehr unterschiedlichen Raum- und Zeitskalen. Während die turbulenten Verhältnisse in der Troposphäre eine Durchmischung im Ablauf von 8 bis 10 Tagen erreichen, wird die Diffusion durch die Tropopause in ca. 30 Tage ablaufen. Der weitere Weg in größere Höhen von 25 km wird für z.B. FCKW's mehrere Monate dauern. Da die Dynamik der Atmosphäre zwischen Nord- und Südhalbkugel deutlich getrennt ist, verläuft die Verfrachtung dieser auf der Nordhalbkugel emittierten Schadstoffe zur Südhalbkugel über mehrere Jahre.

In den Hochdruckzonen der Subtropen - also bei 30° nördlicher und südlicher Breite - ist die Tropopause durchlässiger für Übertritt von stratosphärischem Ozon in die Troposphäre, der bedeutendsten natürlichen Ozonquelle für die Troposphäre.

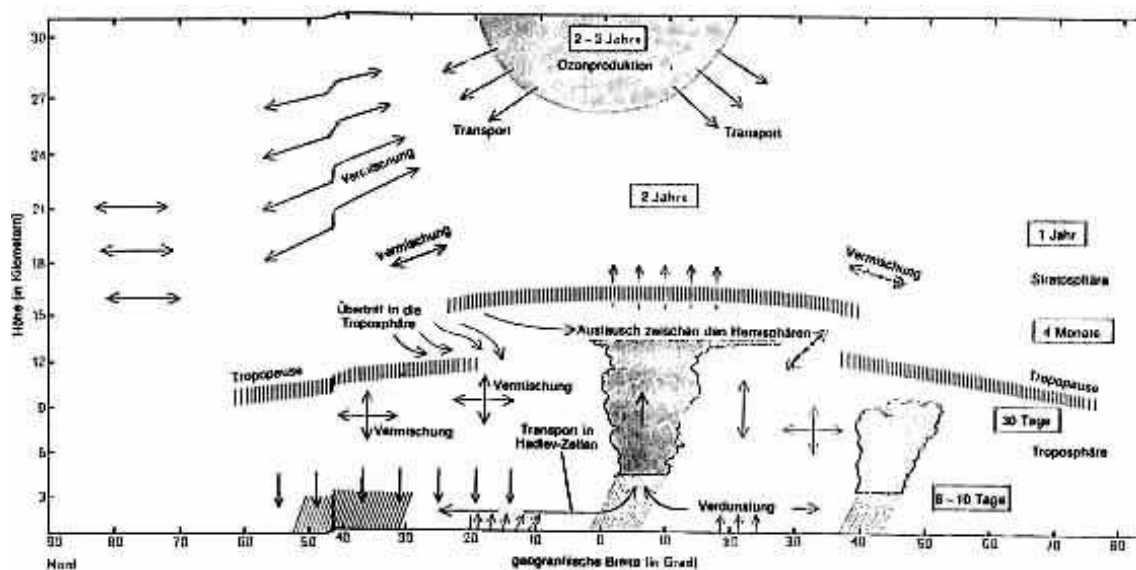


Abb. 15: Raum- und Zeitskalen beim Ozonkreislauf

Die bedeutendsten chemischen Reaktionen der Stratosphäre werden im Ozonkreislauf beschrieben. Die im Primärschritt erforderliche Photodissoziation von Sauerstoff-Molekülen kann nur durch energiereiche UV-Strahlung mit $\lambda \approx 242 \text{ nm}$ erreicht werden, wie sie in Höhen von ca. 30 km noch vorkommt. Die entstehenden Sauerstoff-Radikale reagieren dann mit Sauerstoff-Moleküle weiter zum Ozonmolekül (Abb.16).

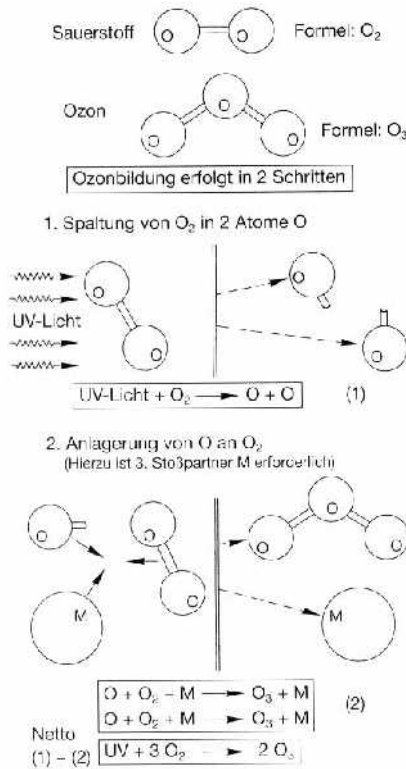


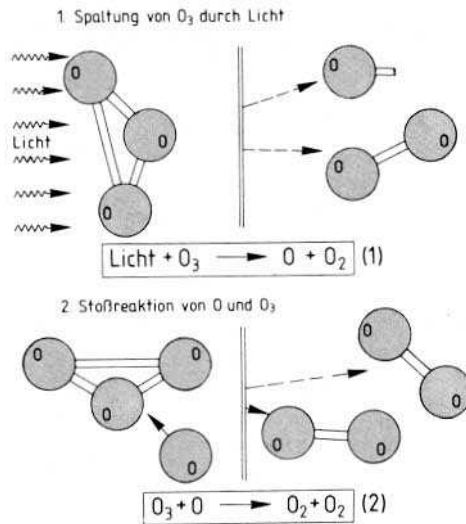
Abb. 16: Photochemisch induzierte Ozonbildung
[nach Fabian, Klimasystem, Berlin, 2002]

Beim zweiten Schritt der Bildungsreaktion ist ein nichtreaktiver Stoßpartner M (das kann z.B. ein N_2 -Molekül sein) erforderlich, um die beim Zusammenstoß überschüssige kinetische Energie aufzunehmen. Da das Ozon-Molekül relativ instabil ist, würde es sonst gleich wieder zerfallen. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Dreierstoßes ist jedoch sehr gering.

Der zweite Teil des Kreislaufes vollzieht sich durch zwei unterschiedliche Abbaureaktionen (Abb.17). Aufgrund der instabileren Bindungen des Ozon kann dieses wieder gespalten werden durch längerwellige Strahlung mit $\lambda \# 1200 \text{ nm}$. Eine weitere Abbaureaktion verläuft durch Rekombination eines Sauerstoff-Radikals mit einem Ozon-Molekül zu zwei Sauerstoff-Molekülen.

Das dynamische Gleichgewicht zwischen Bildung und Abbau führt zu einer durchschnittlichen Ozon-Konzentration im Stratosphärenbereich zwischen 20 und 40 km von ca. 20 ppm.

Abb. 17: Photochemisch induzierte Ozonspaltung



[nach Fabian, Atmosphäre und Umwelt, Berlin, 2002]

Das natürliche Gleichgewicht wird gestört durch den anthropogenen Eintrag von ozonabbauenden Gasen, insbesondere den Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW's). Die überwiegend auf der Nordhalbkugel emittierten FCKW's werden durch turbulente Vorgänge bis zur Tropopause verfrachtet und können dann sehr langsam durch die Stratosphäre hindurch diffundieren, bis sie oberhalb der Ozonschicht in den Bereich harter UV-Strahlung geraten (Abb.15). Dort erst findet die Spaltung der sehr stabilen Moleküle in Fluor- und Chlor-Radikale statt.

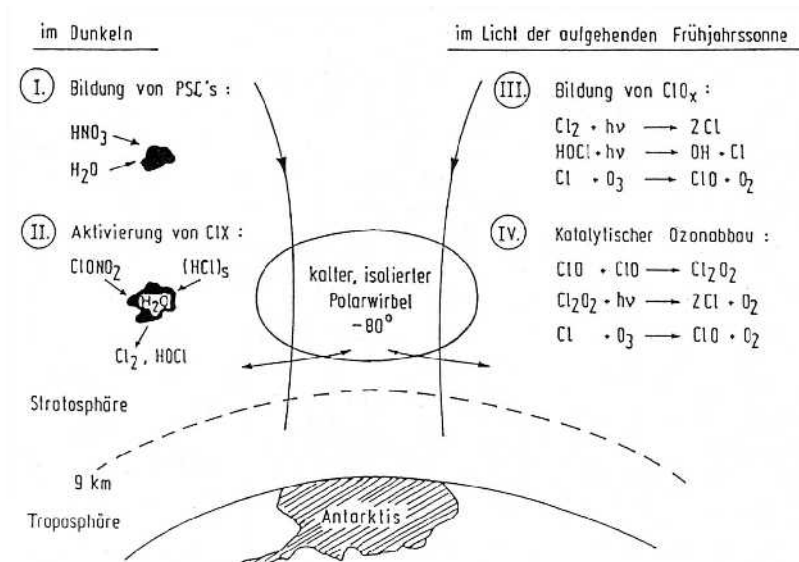


Abb. 18: Stationen bei der Bildung eines Ozonlochs über der Antarktis

[verändert nach: Bliefert, C. Umweltchemie]

Zur Ausprägung eines Ozonlochs gehören weitere meteorologische Besonderheiten:

- es muss der Transport dieser auf der Nordhalbkugel produzierten Stoffe über den Äquator hinweg möglich sein trotz der gegenläufigen Zirkulationen (Abb.15).
- die Atmosphäre über der Antarktis kühlt sich wegen der darunter liegenden Landmassen stärker ab als die Arktis und erreicht im Winterhalbjahr in einem stabilen

Polarwirbel -80°C.

Diese Temperatur reicht aus, um an die dann entstandenen polaren stratosphärischen Eiswolken (PSC) Säuren, wie HNO_3 und HCl , und Reaktionsprodukte, wie Cl_2 und HOCl , anzukondensieren. Werden diese Wolken im Frühjahr bestrahlt, setzt der katalytische Ozonabbau ein, bei dem über mehrere Reaktionsschritte hinweg jedes Chloratom den Abbauzyklus ca. 10.000 mal durchläuft. Dadurch werden die antarktischen Ozonkonzentrationen zum Teil auf unter 100 DU reduziert, also 1/3 des ursprünglichen Wertes (Tab. 3).

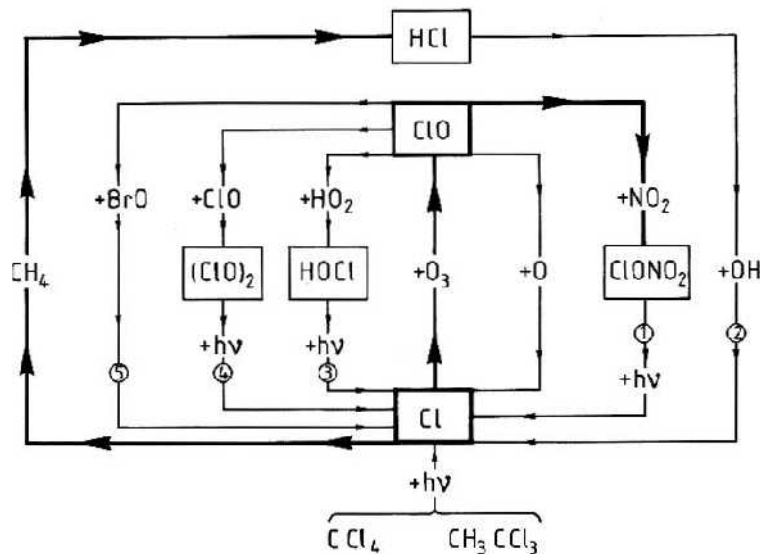


Abb. 19: Katalytische Abbaureaktionen des Ozon
[nach Fabian, Klimasystem, Berlin, 2002]

Die primäre Bildung von Chlorradikalen erfolgt durch photolytische Spaltung von überwiegend FCKW's. Diese spalten das Ozon zu Sauerstoff- und Chloroxidmolekülen und werden auf sehr unterschiedliche Weise wieder zurückgebildet, z.B. wenn HNO_3 zur Verfügung steht ① oder Brom ⑤.

Mit der Erwärmung des späteren Frühjahres löst sich der kalte Polarwirbel auf und mit der weiteren Vermischung bildet sich wieder eine höhere Ozonkonzentration aus.

1.7 Chemie der Troposphäre

Die Konzentration auch der Spurengase der Atmosphäre ist über längere Zeiträume konstant, obwohl aus den natürlichen Quellen eine Vielzahl von Stoffen emittiert wird. Es müssen also sehr wirkungsvolle Abbauprozesse für die Rückführung dieser Stoffe aus der Atmosphäre sorgen. Eine naheliegende Oxidation durch den Luftsauerstoff ist nicht möglich, weil der molekulare Sauerstoff erst durch harte UV-Strahlung gespalten wird und in der Atmosphäre zu wenig reaktiv ist. Der effektivste Reaktand - auch als ‚Waschmaschine der Atmosphäre‘ bezeichnet - ist das OH-Radikal, das aufgrund seiner Reaktivität sehr kurzlebig ist und in nur sehr geringen Konzentrationen auftritt. Die Analyse in der realen Atmosphäre ist schwierig (LIDAR-Verfahren), so dass die Bedeutung dieses Radikals für die Konzentration der Spurengase lange nicht erkannt wurde.

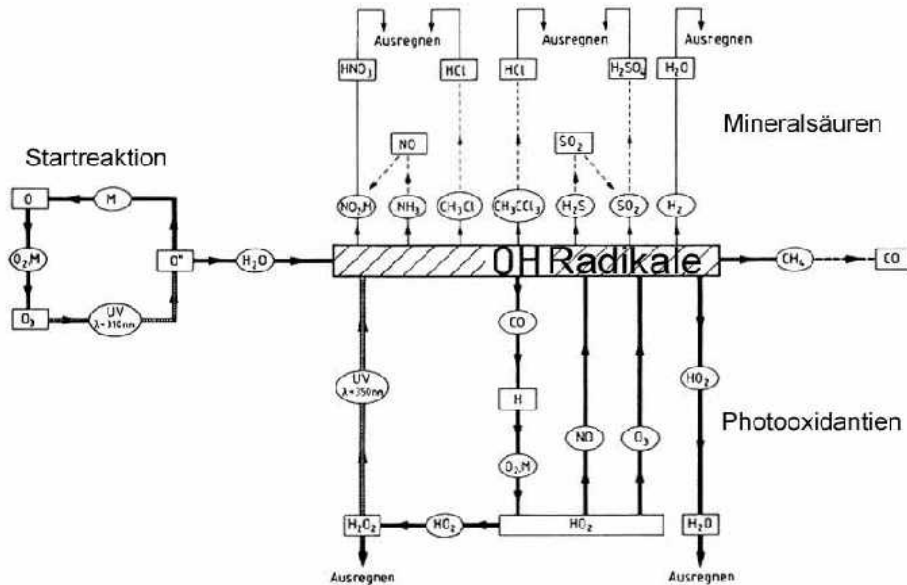


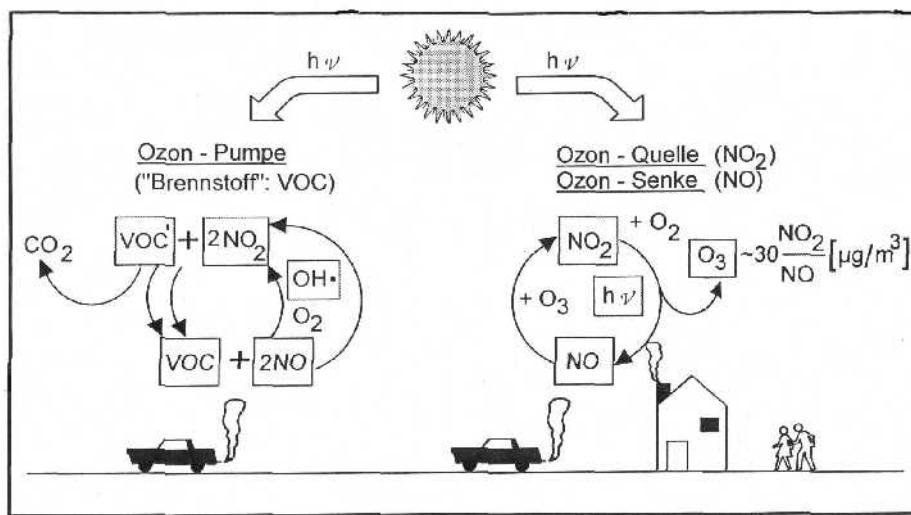
Abb. 20: Reaktionen bei der ‚Reinigung‘ der Atmosphäre durch das OH-Radikal [nach Fabian, Klimasystem, Berlin, 2002]

Eingeleitet wird der Prozess durch Photolyse des durch Austauschprozesse aus der Stratosphäre (Abb.15) in die Troposphäre verfrachteten Ozons. Es entstehen hochreaktive Sauerstoffradikale (Abb. 20, links), die durch Spaltung von Wasser OH-Radikale bilden können. Diese können nun in einer Vielzahl von Reaktionen die Spurengase oxidieren und in wasserlösliche Verbindungen überführen, so dass sie durch Ausregnung der Atmosphäre wieder entzogen werden. Die halogen-, stickstoff- oder schwefelhaltigen Gase werden zu den löslichen Mineralsäuren umgewandelt (Abb. 20, oben), während die Photooxidantien (unten) letztlich zu H_2O_2 oder H_2O reagieren werden.

Zur Störung dieser natürlicher Kreisläufe trägt der Mensch durch zunehmende KFZ Emissionen bei. Trotz Entwicklung neuer, schadstoffreduzierender Techniken werden immer noch größere Mengen verdampfbare organische Kohlenstoffverbindungen (VOC, in der Regel Benzin) emittiert, so dass in den Sommermonaten die Ozonkonzentration in einigen Regionen über die vereinbarten Richtwerte steigt (Sommersmog).

Abb. 21: Entstehung von Sommersmog

[nach: LUA, Essen, 2002]



Aus unverbranntem Benzin und dem sich bei der Verbrennung bildenden Stickoxid, NO, bildet sich NO₂ und über weitere Stufen CO₂. Das weitere Verhältnis von NO zu NO₂ entscheidet über die Produktion oder den Abbau von Ozon. Die Ozonproduktion überwiegt bei einem ca. 30-fachen Überschuss von NO₂.

Neben dieser grundsätzlichen Darstellung lässt sich dieser Zusammenhang auch durch direkte Analyse eines Tagesganges der Konzentrationen der beteiligten Stoffe nachweisen.

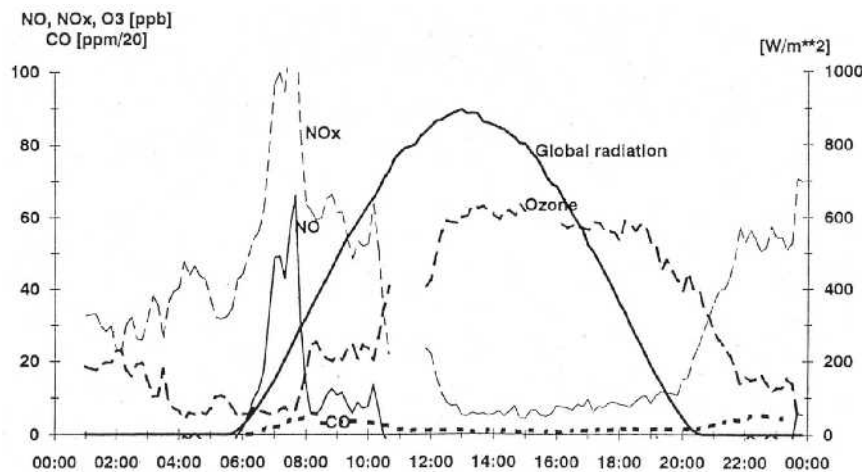


Abb. 22: Zeitlicher Verlauf der Ozonbildung und seiner Vorläufersubstanzen in belasteter Atmosphäre

Die primären Schadstoffe CO, NO und NO₂ werden durch den Verkehr in der morgendlichen Rushhour zwischen 6.00 und 8.00 Uhr emittiert. Mit Beginn stärkerer Sonneneinstrahlung nach 8.00 Uhr entsteht aus dem NO/NO₂ Gemisch ein zunehmender Ozongehalt. Nach Sonnenuntergang um ca. 20.00 Uhr stoppt die Ozonproduktion, im abendlichen Verkehr wird jedoch weiter NO₂ produziert. Dieses baut in verschiedenen Reaktionen das Ozon wieder ab z.B. zu HNO₃, so dass die Ozonkonzentration in der Nacht geringer wird (Abb. 22)

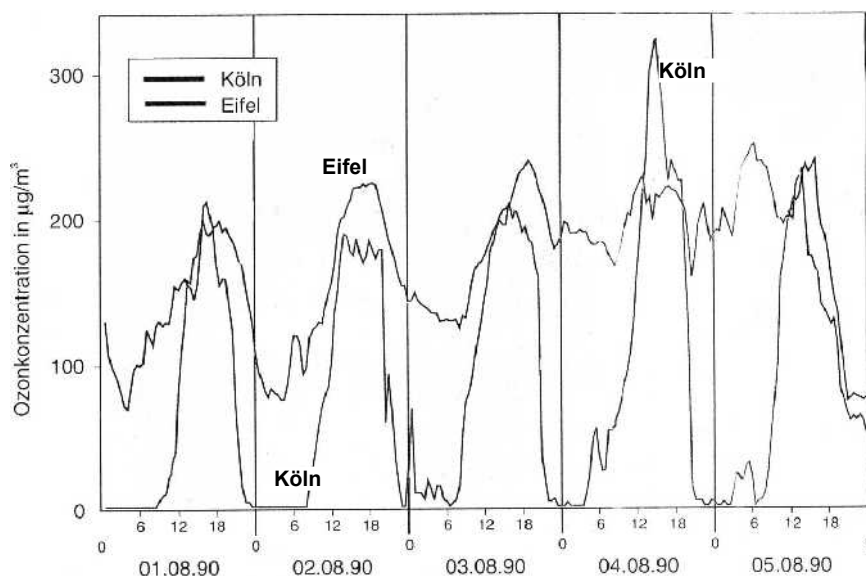


Abb. 23: Zeitlicher Verlauf der Ozonkonzentration an einem städtischen

und ländlichen Messpunkt.

Diese Reaktionen führen zu einem irritierenden Ergebnis (Abb. 23) wenn die Ozonkonzentrationen in einem Ballungsgebiet- Köln - und einem wenig belasteten Gebiet - Eifel - verglichen werden. Der obere Kurvenzug gibt die Verhältnisse im Reinluftgebiet wieder, die nächtliche Ozonreduktion findet nur im Ballungsgebiet statt, weil nur dort durch Autoabgase weiter das ozonabbauende Gemisch NO/NO₂ produziert wird.

Auch diese regional hohen Ozonkonzentrationen werden trotz Einführung hochwertiger Katalysatoren mittelfristig ein Problem bleiben.

2 Vertiefende Informationen

2.1 Das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung

Die physikalisch einheitlich zu beschreibenden Phänomene der elektromagnetischen Wellen erscheinen für den Menschen völlig unterschiedlich. Der Zusammenhang zwischen sichtbarem Licht, Wärmestrahlung und Funksignalen ist nicht sinnlich wahrnehmbar, sondern nur durch ein physikalisches Modell zu beschreiben.

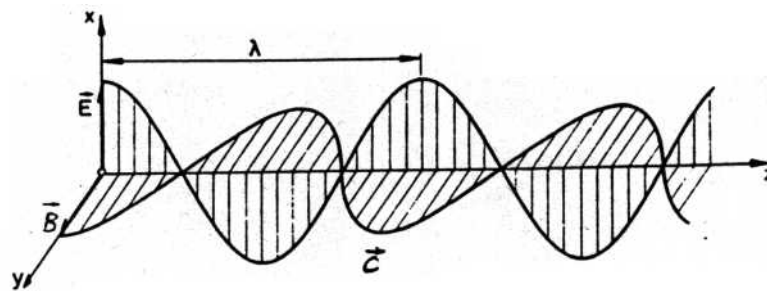


Abb. 24: Elektromagnetische Welle

E: elektrischer Feldvektor c: Geschwindigkeitsvektor
B: magnetischer Feldvektor λ: Wellenlänge

Die elektromagnetische Strahlung setzt sich aus einem elektrischen Feld E und einem Magnetfeld B zusammen. Die Feldvektoren E und B stehen senkrecht aufeinander sowie senkrecht zum Geschwindigkeitsvektor c.

Die Stärke des elektrischen und magnetischen Feldes (Länge der Feldvektoren E und B) ändert sich periodisch. Die Felder schwingen je nach Wellenlänge mit unterschiedlicher Frequenz hin und her.

Wie bei Schallwellen oder Wellen auf einer Wasseroberfläche gilt auch hier die Beziehung: Wellengeschwindigkeit = Wellenlänge x Frequenz. Für die elektromagnetische Strahlung bedeutet dies:

$$v = \lambda \cdot \mu$$

Die elektromagnetische Welle pflanzt sich mit der Lichtgeschwindigkeit c fort. Sie beträgt im Vakuum $c = 3,10 \text{ gm/s}$. Jede Welle überträgt Energie und Impuls. In Erdbeben- oder Schallwellen wird sie als Schwingungsenergie von Teilchen zu Teilchen des Mediums weitergegeben. Bringt man ein langes, gespanntes Seil am einen Ende zum Schwingen, dann pflanzt sich eine Welle mit einer bestimmten Geschwindigkeit bis ans andere Ende des

Seiles fort. Um das Seil in Schwingung zu versetzen, muss man Arbeit aufwenden. Diese Arbeit überträgt sich mit der Welle und bringt das andere Ende des Seiles zum Schwingen. In ähnlicher Weise überträgt die elektromagnetische Welle die Schwingungen des elektrischen resp. magnetischen Feldes von einem Ort zum anderen. Auch diese Schwingungen können nur durch Energieaufwand hergestellt werden. Die Energie dafür entsteht durch Kernreaktionen, welche im Innern der Sonne stattfinden. Es gibt auch noch andere Erscheinungsformen von elektromagnetischer Strahlung, so zum Beispiel die Röntgenstrahlen, Ultraviolett- und Infrarotstrahlen sowie die Mikrowellen. Der Unterschied besteht nur in der Wellenlänge. Ordnet man diese Wellentypen nach ihrer Wellenlänge, so erhält man das elektromagnetische Spektrum.

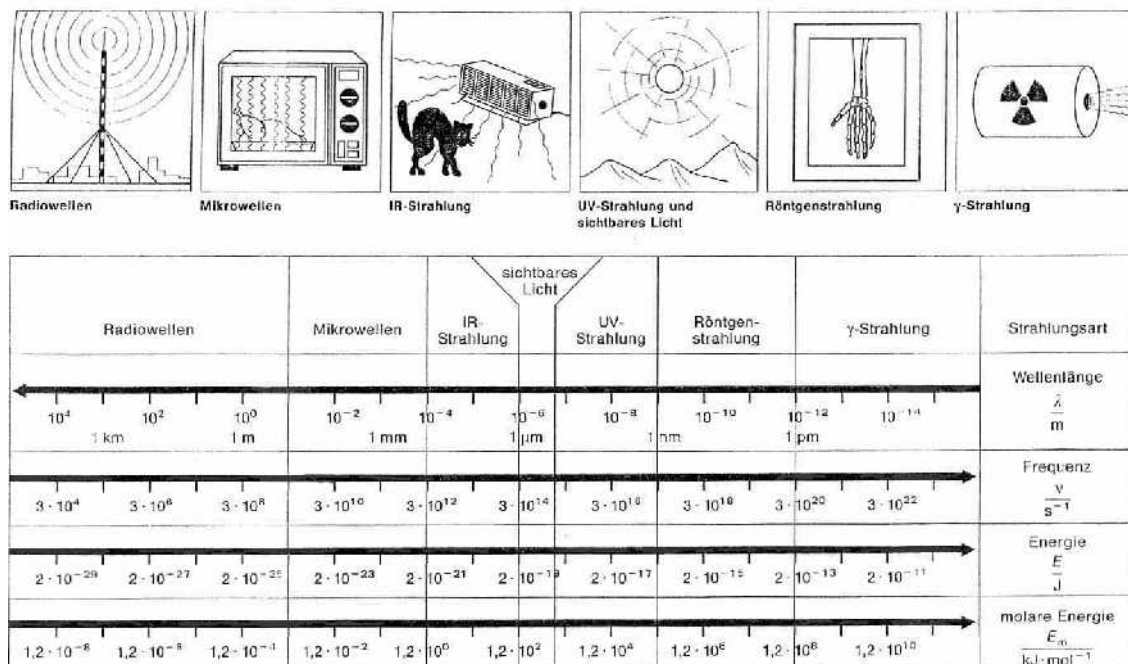


Abb. 25: Elektromagnetisches Spektrum [Chemie heute, Schoedel Verlag]

Intensität ist das Maß für die Energie, welche in einer bestimmten Zeit durch eine Flächeneinheit fließt. Unter Strahlungsintensität versteht man die Energie, die durch elektromagnetische Strahlung pro Sekunde auf 1 m² trifft.

Die Einheit beträgt J/s·m² = W/m². An der Einheit erkennt man, dass die Intensität nichts anderes als eine Leistung pro Flächeneinheit ist. Darum verwendet man auch den Begriff Leistungsdichte.

Beispiel: An einem schönen Sommertag beträgt die Intensität der Sonnenstrahlung auf der Erdoberfläche am Mittag etwa 700 W/m². Die Intensität der Infrarotstrahlung einer heißen Kochplatte ist etwa doppelt so groß.

Absorption: Es gilt die Beziehung: je kleiner die Wellenlänge, desto tiefer kann der Strahl in die Materie eindringen. So kann man mit Röntgenstrahlen einen menschlichen Körper durchleuchten, was mit normalem Licht nicht möglich ist (vgl. elektromagnetisches Spektrum in Abb. 25). Schließlich kommt es auch noch auf das Material an, wie weit elektromagnetische Wellen noch eindringen können.

Treffen Sonnenstrahlen auf die feste Erdoberfläche, dann wird die gesamte in den Erdboden eindringende Strahlung absorbiert. Da wir wissen, dass über elektromagnetische Wellen Energie transportiert wird, stellen wir fest, dass die Materie (der Erdboden) also einen Teil dieser Strahlung "schluckt". Diese Strahlungsenergie wird in innere Energie des Bodens umgewandelt und bewirkt eine Temperaturerhöhung.

Zusammengefasst kann man sagen: Die absorbierte Strahlung erwärmt das absorbierende Material. Das bedeutet, dass die Sonnenstrahlung die Erde also aufwärmt. Die elektromagnetischen Wellen sind demnach eine Wärmetransportform

Reflexion. Ein Teil der auf die Erdoberfläche auftreffenden Strahlung wird reflektiert. Das Verhältnis zwischen reflektierter (IR) und einfallender Strahlung (II) wird Albedo (a) genannt (dieses Wort ist weiblich, also "die Albedo"):

Ist die Albedo groß, wird ein großer Teil der Strahlung von der Oberfläche reflektiert. Für eine kleine Albedo gilt, dass der größte Teil der Strahlung in die Oberfläche eindringt. Die Albedo der Erdoberfläche ist sehr unterschiedlich. Sie hängt stark von der Beschaffenheit der bestrahlten Fläche ab. Im Durchschnitt besitzt die Erdoberfläche eine Albedo von etwa 7 % (globaler Durchschnitt ohne Atmosphäre). Berücksichtigt man zusätzlich die Atmosphäre, dann erhöht sich dieser Wert auf 30 %. In der nächsten Tabelle sind die Albedowerte von einigen Oberflächen angegeben.

Tabelle 4: Verschieden Albedowerte von reflektierenden Oberflächen

Metallspiegel	= 99 %
Neuschneedecke	75 - 95 %
Altschneedecke	40 - 70 %
heller Dünensand, Brandung	30 - 60 %
reines Gletschereis	30 - 46 %
Sandboden	15-40 %
Wiesen und Felder	12 - 30 %
geschlossene Siedlungen	15 - 25 %
Wälder	5 - 20 %
dunkler Ackerboden	7 - 10
Wasserflächen, Meer	3 - 10 %
kleines Loch in einem Hohlkörper	1 %

Der Schwarze Körper Einen idealen Körper, welcher alle elektromagnetische Strahlung, die auf ihn trifft, zu absorbieren vermag, nennt man schwarzen Körper.

Für einen schwarzen Körper gilt nun, dass er genau soviel Energie wieder abstrahlt, wie er absorbiert. Er befindet sich also in einem thermodynamischen Gleichgewicht. Seine Temperatur verändert sich nicht mehr. Die Strahlungsenergie, die er emittiert, hängt einerseits von dieser Gleichgewichtstemperatur ab (je wärmer der Körper desto größer die Energie), andererseits von der abgestrahlten Wellenlänge. Das Gesetz, welches die Beziehung zwischen der Wellenlänge und der abgestrahlten Energie beschreibt, nennt man das Plancksche Strahlungsgesetz. Da dieses Gesetz ziemlich kompliziert ist, wird es hier nur grafisch dargestellt (Abb. 26). Anschaulicher ist das Wiensche Verschiebungsgesetz, mit dem man aus der Abstrahlung eines Körpers auf seine Oberflächentemperatur schließen kann.

$$\lambda_{\max} = 2,898 \text{ mm K} / T$$

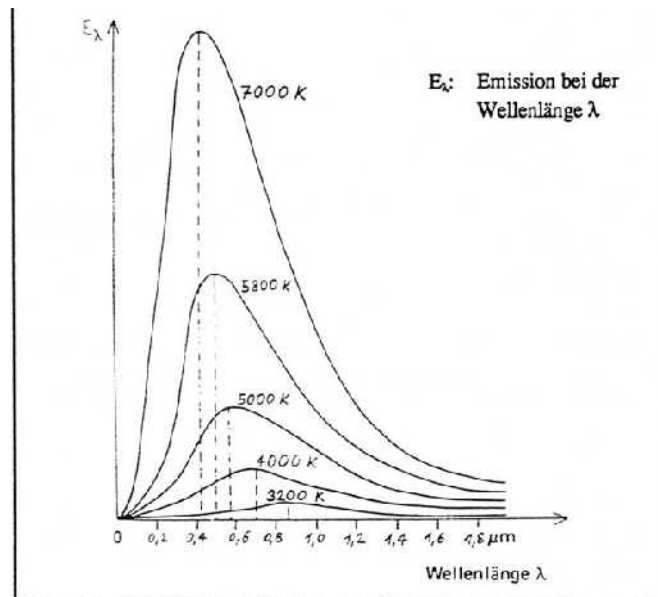


Abb. 26: Zusammenhang zwischen Wellenlänge und emittierter Strahlungsenergie für Körper mit verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen.

Es wird deutlich, dass die Abstrahlungsenergie der Erde (Abb. 5) überwiegend im langwelligen, infraroten Bereich liegt und die der Sonne (Abb. 3) im gelben, sichtbaren Bereich.

Tab. 5: Oberflächentemperaturen berechnet nach dem Wienschen Verschiebungsgesetz

Körper	$\lambda_{\max}$	Oberflächentemperatur
Sirius	414 nm	7.000 K
Sonne	500 nm	5.800 K
Erde Raumtemperatur	9.660 nm	300 K

2.2 Erläuterungen zur Infrarotspektroskopie

Die Einstrahlungs- und Abstrahlungsspektren in den Abb. 3, 4 und 5 weisen charakteristische Kurvenverläufe auf, deren Form durch die Energieaufnahme der Gasmoleküle hervorgerufen werden. Die besondere Form kann man auf die Wechselwirkung mit den einzelnen Gastypen zurückführen.

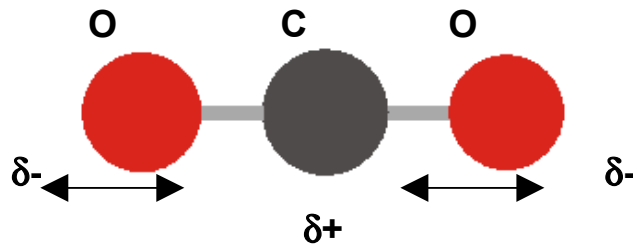


Abb. 27: Energieaufnahme eines Kohlendioxid - Moleküls durch Schwingungen der Sauerstoff-Atome

Beschreibt man z.B. das Kohlendioxid-Molekül durch negativ (O, δ^-) und positiv (C, δ^+) geladene Massekugeln, die durch Federn verbunden sind, wird dieses System mit dem elektrischen Feldvektor E (Abb. 24) der elektromagnetischen Strahlung bei einer bestimmten Frequenz in Wechselwirkung treten. Diese Frequenz hängt ab von der Atomnmasse und der Stärke der Feder: große Masse $\sim$ langsame Schwingung; starke Feder $\sim$ schnelle Schwingung. Daher gibt es für jede Molekülzusammensetzung ein typisches Frequenzmuster für die Aufnahme von Schwingungsenergie.

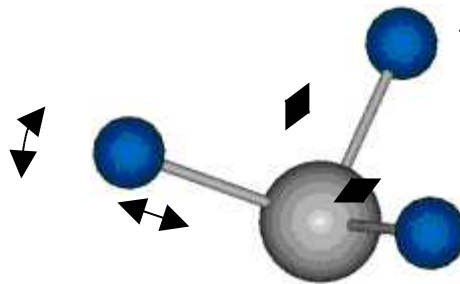


Abb. 28: Schwingungen eines vieratomigen Moleküls

Da die Schwingungen nicht nur längs der Bindungsachsen erfolgen können, sondern auch durch Kipp- und Drehbewegungen (Abb. 28) Energie aufgenommen werden kann, entwickeln sich bei mehratomigen Molekülen sehr differenzierte Absorptionsmuster.

Wenn auch nicht jede Absorption einem bestimmten Schwingungszustand zuzuordnen ist, zeigt das Gesamtspektrum ein meist charakteristisches Erscheinungsbild.

2.2

2.3

2.4

2.5

2.6

2.7

2.8

2.9

2.10

2.11

2.12

2.13

2.14

2.15

2.16

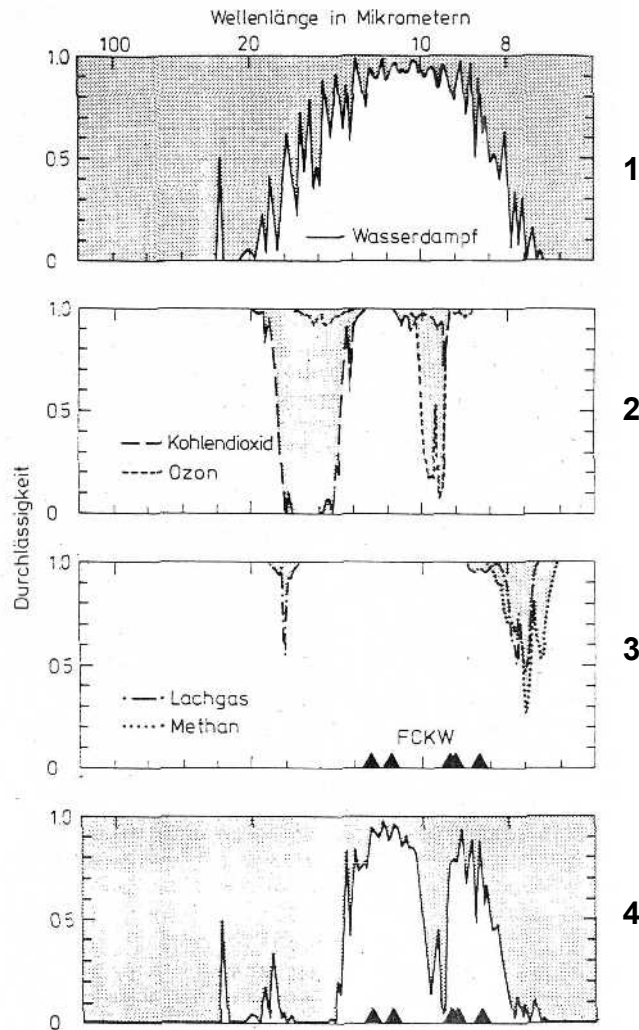


Abb. 29: Infrarotabsorption von Atmosphäregasen

(grau = Absorption, hell = durchlässig) [nach: Bliefert, C. Umweltchemie]

Diese Infrarot - Absorptionsspektren der wichtigsten atmosphärischen Treibhausgase: Wasserdampf ①, Kohlendioxid und Ozon②, sowie Lachgas, Methan und FCKW ③ sind in Abb. 29 aufgeführt. Das vierte Spektrum ist die Überlagerung der ersten drei Darstellungen. Es zeigt den Wellenlängenbereich des „atmosphärischen Fensters“ von etwa 9 und 12- 14 μm , bei dem eine relativ ungehinderte Abstrahlung in den Weltraum möglich ist. Deutlich wird daran eine sehr unterschiedliche Empfindlichkeit der Öffnung des atmosphärischen Fensters gegenüber einem Anstieg der Gaskonzentrationen, also eine sehr verschiedenartige Treibhauswirksamkeit. Während die Durchlässigkeit des Fensters durch den Anstieg von FCKW's stark beeinträchtigt wird, ist die Absorption durch die Hauptschwingungen des CO_2 schon nahezu vollständig, so dass eine weitere Erhöhung der Konzentration nur relativ geringe Auswirkungen zeigen würde.

Die ‚Treibhauswirksamkeit‘ der atmosphärischen Gase hängt also sowohl von ihrer Konzentration, als auch von ihrem Absorptionsbereich ab. Außerdem absorbieren die Gasmoleküle unterschiedlich erfolgreich ein Strahlungsquant, so dass in eine Gesamtschätzung über viele Einflussfaktoren summieren muss.

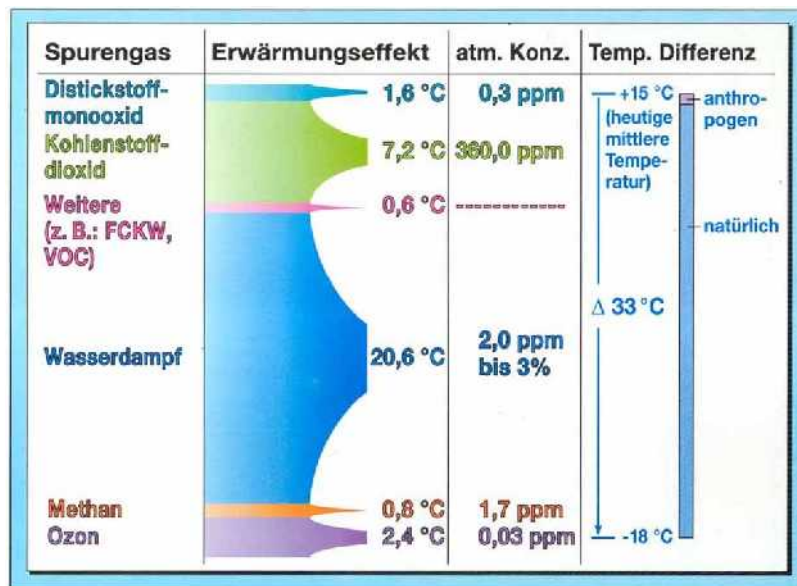


Abb. 30: Treibhauswirksamkeit der atmosphärischen Spurengase
(Umweltbereich Luft, Hrsg. Fond der chemischen Industrie, Frankfurt)

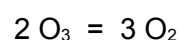
Der Gesamtbetrag des heutigen Treibhauseffektes von 33°C wird in Abb. 30 aufgelöst und den einzelnen Gasen zugeordnet.

Überlegungen zur künftigen Entwicklung der Gaskonzentrationen werden an anderer Stelle vorgenommen.

2.3 Chemische Kinetik der stratosphärischen Ozonreaktionen

Die genaue Kenntnis der Reaktionswege des Ozonabbaus ist für eine Gefährdungsbeurteilung der anthropogenen Gaseinträge in die Atmosphäre unabdingbar. Die Untersuchungsmethodik kann an einem einfachen Beispiel verdeutlicht werden.

Die einfache Reaktionsgleichung für den Zerfalls von Ozon:



sagt nichts aus über mögliche Zwischenschritte und die Mechanismen dieser Reaktion. Um diese zu erkunden, werden einige theoretische Überlegungen zu einzelnen Elementarreaktionen angestellt, deren Korrektheit sich in der Übereinstimmung mit den gemessenen, kinetischen Daten beweisen muss. Kinetische Daten werden durch die Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten erhalten.

Für die Reaktionsgeschwindigkeit des Ozonzerfalls kann man erst einmal annehmen, dass dazu zwei Moleküle zusammenstoßen, die Reaktion hätte also ein bimolekulares Zeitgesetz.

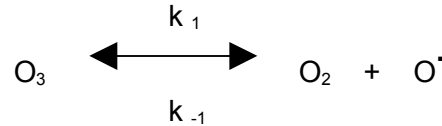
$$\text{RG}_{\text{Ozonzerfall}} = - \Delta [\text{O}_3] / \Delta t = k [\text{O}_3] [\text{O}_3]$$

Die Verringerung der Ozonkonzentration pro Zeit ist also abhängig von einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und der Häufigkeit des Zusammenstoßes von zwei Ozonmolekülen.

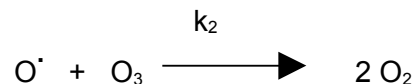
Experimentell gefunden wurde jedoch ein anderes Zeitverhalten:

$$RG_{\text{Ozonzerfall}} = - \Delta [O_3] / \Delta t = k_{\text{Experimentell}} [O_3] [O_2]$$

Offensichtlich beeinflusst die Konzentration des gebildeten O_2 die Gesamtreaktion. Dazu lässt sich als Hypothese aufstellen, dass z.B. in einem ersten, schnellen Schritt der Zerfall eines Ozonmoleküls in einer Gleichgewichtsreaktion abläuft:



Anschließend können in einem langsamen Schritt ein Sauerstoff-Radikal und ein Ozonmolekül zu zwei Sauerstoff-Molekülen reagieren.



Die Sauerstoff-Radikale werden also schnell gebildet und reagieren langsam weiter. Dieses bedeutet, dass die Konzentration von Sauerstoff-Radikalen nach einer kurzen Anlaufzeit als Zwischenprodukt über längere Zeit in einer konstanten Gleichgewichtseinstellung bleibt - sich also ein ‚quasistationären‘ Zustand bildet, bei dem allgemein:

$$RG = \Delta [\text{Zwischenprodukt}] / \Delta t \approx 0$$

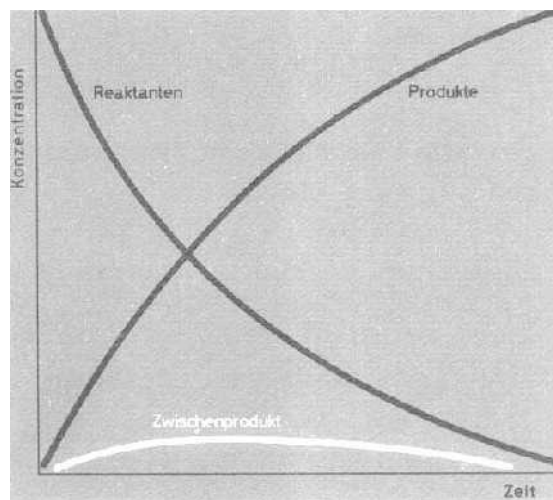


Abb. 31: Zeitlicher Ablauf des Ozonzerfalls

Auf den Ozonzerfall konkret bezogen wird diese Geschwindigkeit ausgedrückt durch:

$$\Delta [O] / \Delta t = k_1 [O_3] - k_{-1} [O] [O_2] - k_2 [O] [O_3] = 0$$

Die Konzentration der Sauerstoff-Radikale bleibt in dieser Zeit konstant, die Änderung also gleich Null und damit:

$$[O] = k_1 [O_3] / k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]$$

Durch Umformung erhält man:

$$[O] = k_1 [O_3] / k_{-1} [O_2] + k_2 [O_3]$$

Aufgrund der obigen Annahme, dass der erste Reaktionsschritt viel schneller abläuft, als der zweite, ist $k_{-1} [O_2] \gg k_2 [O_3]$ so dass man vereinfachen kann:

$$[O] = k_1 [O_3] / k_{-1} [O_2] = K [O_3] / [O_2] \quad (K = k_1 / k_{-1})$$

Setzt man dieses ein in die Reaktionsgeschwindigkeit des langsameren, geschwindigkeitsbestimmenden zweiten Schrittes, ergibt sich eine Übereinstimmung mit dem beobachteten Zeitgesetz.

$$- d[O_3]/dt = k_2 [O_3] [O] = k_2 [O_3] K [O_3] / [O_2] = k_{\text{Experimentell}} [O_3]^2 / [O_2]$$

Diese Übereinstimmung ist eine notwendige, wenn auch keine hinreichende Bedingung für die Richtigkeit des vorgeschlagenen Mechanismus.

5. Literatur

Bliefert, C. Umweltchemie, Weinheim 1994

Brasseur, G.P. et al., Atmospheric Chemistry in an Changing World, Springer Berlin, 2003

Fabian, Peter, Leben im Treibhaus, Springer Berlin, 2002

Foken, T. Angewandte Meteorologie, Springer Berlin, 2003

Hobbs, P.V., Basic Physical Chemistry for the Atmospheric Sciences, Cambridge, 2000

Jacob, D.J., Introduction to Atmospheric Chemistry, Princeton, 1999

Möller, D., Luft: Chemie, Physik, Biologie, Berlin, 2003

Roedel, W. Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre, Heidelberg 1994

Warnecke, G., Meteorologie und Umwelt, Berlin, 1997

Zmarsly, E. et al. Meteorologisch-klimatologisches Grundwissen, Stuttgart, 1999

Baustein 1

Berechnung der Wolkenuntergrenze

Zeit: 45 Minuten

Materialien:

- A. Informationen
- B. Arbeitsbogen
- C. Lösungsbogen

A. Informationen

Stabilität der vertikalen Schichtung

Das Kondensieren und Verdunsten von Wolkentröpfchen kann in der freien Atmosphäre durch eine Vielzahl von dynamischen Prozessen erfolgen, so dass für eine einfache Berechnung die Reduktion der Einflussparameter erforderlich ist:

- es sollen nur Hebungsprozesse - keine horizontalen Transportvorgänge - untersucht werden
- die Zustandsänderungen des gewählten Luftpaketes sollen adiabatisch - also ohne Energieaustausch - erfolgen
- zuerst wird das Verhalten bei trockener Luft - also ohne Kondensation oder Verdunstung - beschrieben.

Mit diesen Einschränkungen lässt sich ein vereinfachtes Diagramm für die von labil bis stark stabil variierenden Stabilitätsverhältnisse aufstellen.

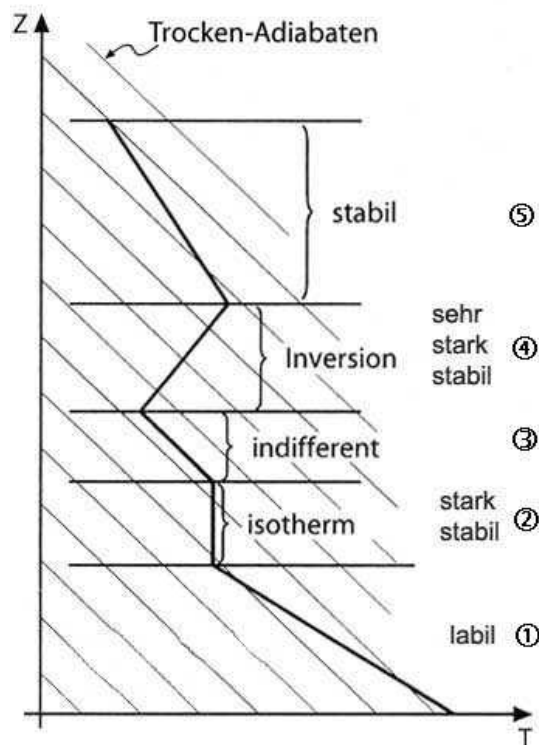


Abb.1: Thermisches Vertikalprofil

In der Abb.1 wird durch die schräge Schraffur die adiabatische Abkühlung eines Luftvolumens mit zunehmender Höhe beschrieben. Kühlt die Luft schneller ab, ist die Schichtung labil ①, weil die - gegenüber der umgebenden Luft - kältere Luft das Bestreben hat, nach unten zu sinken. Bleibt die Temperatur mit zunehmender Höhe konstant ②, schichtet sich warme, leichte Luft über kältere, schwerere zu einer sehr stabilen Schichtung, usw (Tab.1).

Tab. 1: Stabilitätszustände der trockenen Atmosphäre

Höhe	Begriff	Beschreibung
1	labil	vertikale Temperaturabnahme größer als bei Trockenadiabate
2	stark stabil, isotherm	bei vertikal konstanter Temperatur liegt wärmere, leichtere über kälterer Umgebungsluft
3	indifferent	Abnahme entspricht genau der Trockenadiabate
4	sehr stark stabil, Inversion	zunehmend wärmere, leichte Luft liegt immer über kälterer
5	stabil	vertikale Temperaturabnahme geringer als bei der Trockenadiabate

Verhalten von Wasserdampf

Bei der Berücksichtigung des Wasserdampfes in der Luft wird sein Gehalt als

→ Partialdruck e [hPa]

also als Teil des sich aus den Einzeldrücken der Gase summierenden Gesamtdruckes angegeben. Dieser kann bei einer bestimmten Temperatur nur bis zu einem Maximalbetrag anwachsen, dem

→ Sättigungsdampfdruck E [hPa].

Die Temperaturabhängigkeit des Sättigungsdampfdruckes kann näherungsweise berechnet werden nach

$$\rightarrow E [\text{hPa}] = 6,107 \times 10^{\frac{a \cdot T}{(b + T)}}$$

mit den empirischen Faktoren $a = 7,5$ und $b = 235,0$ und als Funktion dargestellt werden.

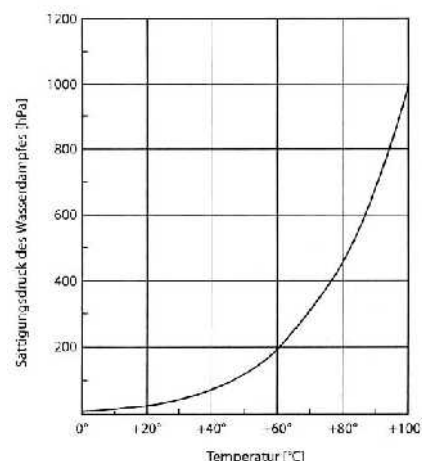


Abb. 2: Sättigungsdampfdruck des Wasserdampfes
[nach Liljequist 1974]

Das Verhältnis des tatsächlichen Dampfdruckes e zum Sättigungsdampfdruck E heißt

→ Sättigungsverhältnis, e / E

und wird in Prozent ausgedrückt als

→ relative Feuchtigkeit, $f = e / E \times 100$.

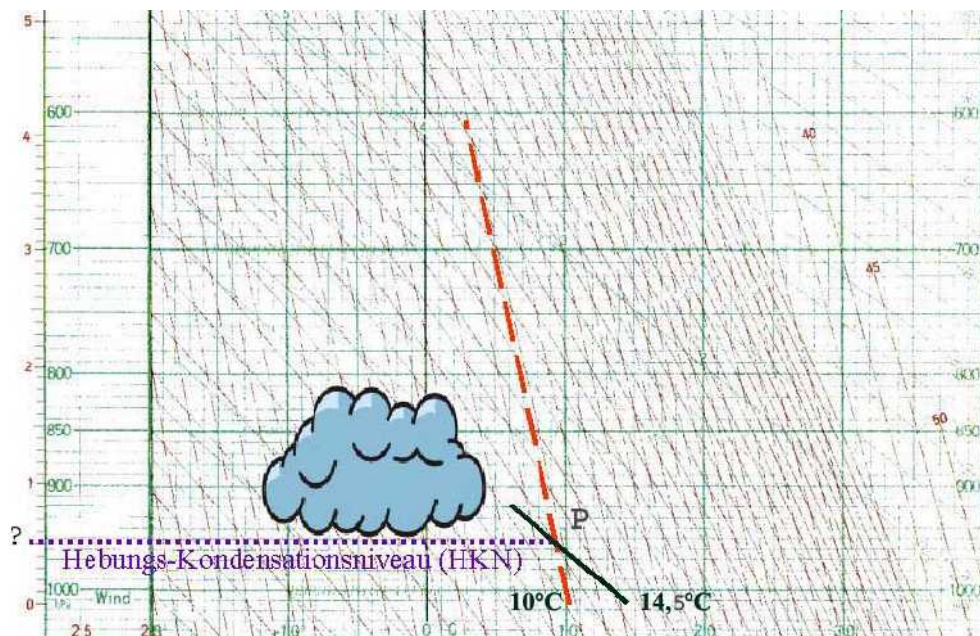
Die Temperatur, bei der der tatsächliche Dampfdruck e gleich dem Sättigungsdampfdruck E ist, nennt man

→ Taupunkt, τ ($e = E$)

B. Arbeitsbogen

Die tatsächlichen Temperaturverhältnisse in der Atmosphäre werden durch mehrmals täglich durchgeführte Ballonaufstiege an mehreren Orten in Deutschland ermittelt und zur Auswertung in Nomogramme eingetragen. Ein solches Nomogramm weist eine Fülle von Hilfslinien auf, wie z.B. die für viele Temperaturen vorgezeichneten Trocken-Adiabatengeraden und die durch Umrechnung erhaltenen Sättigungsgeraden.

Bei einem solchen Ballonaufstieg wurde die Temperatur bis ca. 4.000 m gemessen und in ein Nomogramm eingetragen. Außerdem stellte man eine durch Hebungsprozesse verursachte Wolkenbildung fest.



Um die z.B. für den Flugverkehr wichtige Wolkenuntergrenze (das Hebungs-Kondensationsniveau) aus diesen Daten berechnen zu können, solltest Du

a. die Geradengleichung für die Trockenadiabate bestimmen.

Dazu ist die Bodentemperatur von $14,5^{\circ}\text{C}$ gegeben und bekannt, dass die Temperaturabnahme 1°C auf 100 m Höhe beträgt.

b. die Geradengleichung für die Sättigungsgerade bestimmen.

Die Taupunkttemperatur beträgt am Boden 10°C , die Temperaturabnahme von 1°C ist bei 500m erreicht.

c. aus dem Schnittpunkt beider Geraden die Temperatur und die Höhe des Kondensationspunktes P errechnen.

d. zur Übersicht die Graphen in einem xy-Diagramm darstellen.

e. aus der Differenz zwischen Lufttemperatur und Taupunkttemperatur die relative Luftfeuchtigkeit am Boden ermitteln.

C. Lösungsbogen

Baustein: 1 Berechnung der Wolkenuntergrenze

Lösungen zu den Aufgaben:

a. Die Gleichungen für die Trockenadiabate kann man bestimmen, da der Anstieg der Geraden mit den Angaben 1°C Abnahme auf 100 m gegeben ist. Daher ist

$$y(10^\circ\text{C}) = -100x + 1000 \text{ und}$$

$$y(14,5^\circ\text{C}) = -100x + 1450$$

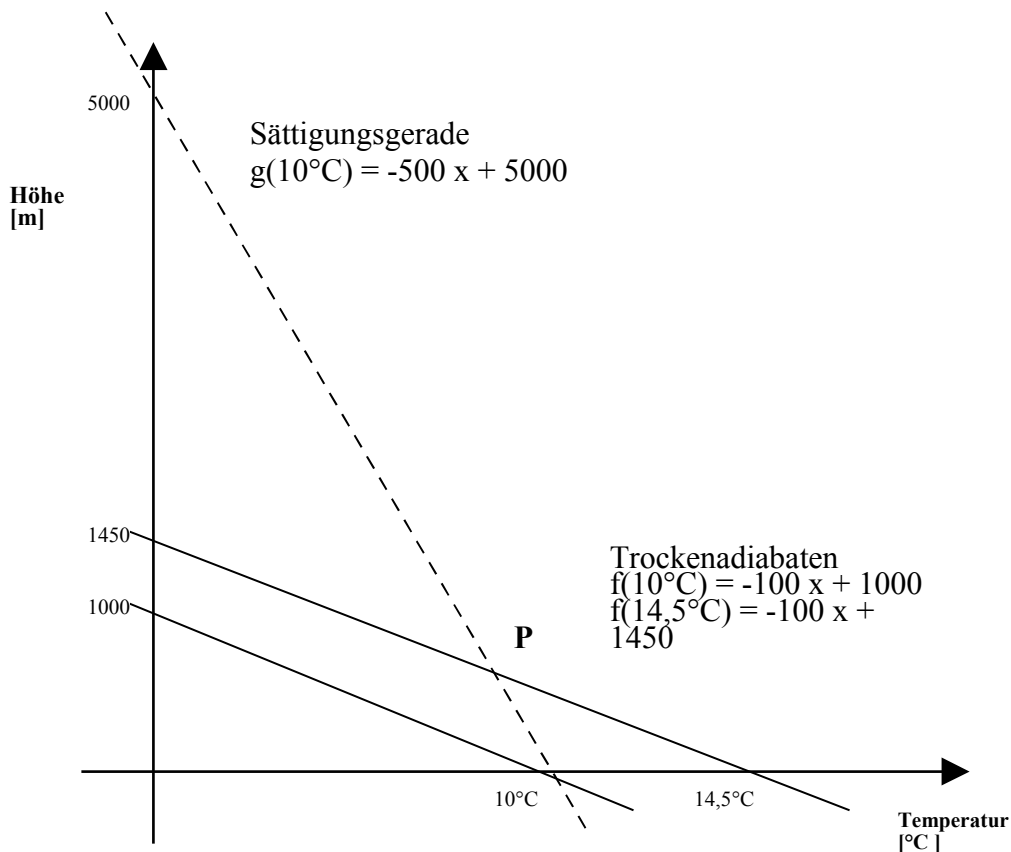
b. Die Sättigungsgerade hat die Funktionsgleichung

$$g(10^\circ\text{C}) = -500x + 5000$$

c. Der Schnittpunkt beider Geraden hat die Koordinaten P (8,9 / 562)

Das Hebungs-Kondensationsniveau ist also bei 562 m und $8,9^\circ\text{C}$ erreicht.

d.



e. Die relative Feuchtigkeit kann aus den absoluten Dampfdrücken mit der Formel

$$E = 6,1 \times 10^{\frac{aT}{b+T}}$$

berechnet werden. Dabei sind die Konstanten $a = 7,5$ und $b = 235,0$

$$E = 6,1 * 10^{7,5 T / 235 + T}$$

Für die Taupunktstemperatur 10°C erhält man also den Partialdruck

$$E(10^{\circ}\text{C}) = 6,1 * 10^{7,5 \cdot 10 / 235 + 10}$$

$$E(10^{\circ}\text{C}) = 6,1 * 10^{0,306 + 10}$$

$$\underline{E(10^{\circ}\text{C}) = 12,3 \text{ hPa}}$$

Für die Taupunktstemperatur 14,5°C berechnet sich der Partialdruck zu

$$E(14,5^{\circ}\text{C}) = 6,1 * 10^{7,5 \cdot 14,5 / 235 + 14,5}$$

$$E(14,5^{\circ}\text{C}) = 6,1 * 10^{108,75 / 249,5}$$

$$E(14,5^{\circ}\text{C}) = 6,1 * 2,73$$

$$\underline{E(14,5^{\circ}\text{C}) = 16,65 \text{ hPa}}$$

Damit ergibt sich für die relative Feuchtigkeit am Boden

$$f = 12,3 / 16,65 * 100$$

$$\underline{f = 74 \%}$$