

2 Grundlegende Größen und Zusammenhänge

2.1 Der vertikale Aufbau der Atmosphäre und die Dynamik

Im hydrostatischen Gleichgewicht, d.h. für die statische Atmosphäre, heben sich die nach unten gerichtete Gravitationskraft und die nach oben gerichtete Druckgradientenkraft auf.

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g \quad (2-1)$$

Dabei beschreibt p den Atmosphärendruck, z die geometrische Höhe, ρ die Massendichte der Luft und g die Erdbeschleunigung. Zusammen mit der idealen Gasgleichung

$$\rho = \frac{p}{RT} \quad (2-2)$$

mit der Gaskonstante $R = 287 \text{ m}^2\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}$ für trockene Luft und der Annahme einer konstanten Temperatur T ergibt sich eine exponentielle Druckabnahme nach oben, so daß sich der atmosphärische Druck in der Höhe z wie folgt aus dem Druck in der Referenzhöhe z_0 berechnet:

$$p(z) = p(z_0) e^{-\frac{(z-z_0)}{H_0}} \quad (2-3)$$

Die atmosphärische Skalenhöhe $H_0 = RT/g$, innerhalb derer der Druck auf $1/e$ seines ursprünglichen Wertes abgenommen hat, liegt dabei für typische atmosphärische Temperaturen zwischen 7 und 8 km. Aus Gleichung (2-3) wird deutlich, daß der atmosphärische Druck monoton mit der Höhe z abnimmt, also eine geeignete Höhenskala darstellt. In dieser Arbeit wird jedoch vorwiegend die potentielle Temperatur (siehe Abschnitt 2.1.2) als Höhenskala verwendet.

2.1.1 Thermische Struktur

Die Atmosphäre wird aufgrund ihrer vertikalen Temperaturstruktur, die in Abbildung 2.1 dargestellt ist, in verschiedene Schichten eingeteilt. In der Troposphäre, die sich vom Erdboden bis in ca. 18 km Höhe in den Tropen und 6-8 km Höhe in den Polargebieten erstreckt, nimmt die Temperatur mit der Höhe ab, und zwar im globalen Mittel um etwa 6,5 K pro km. Die Troposphäre enthält etwa 90% der atmosphärischen Masse. Ihre primäre Wärmequelle ist der Erdboden. Sie wird nach oben hin durch die Tropopause begrenzt.

Oberhalb der Tropopause befindet sich die Stratosphäre, in der die Temperatur allgemein nach oben hin zunimmt. Anders als in der Troposphäre gibt es in der Stratosphäre keine konvektiven Prozesse, deshalb wird die vertikale thermische Struktur hier in erster Näherung

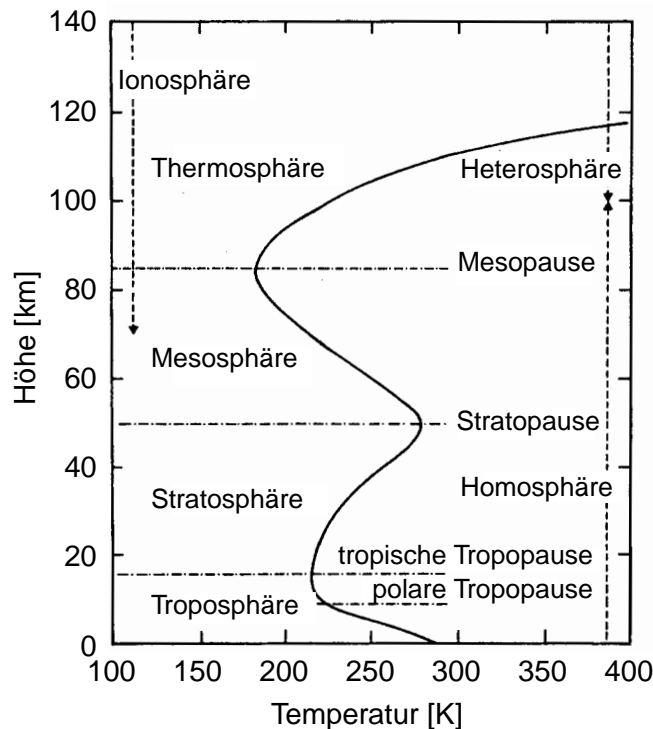


Abbildung 2.1: Thermischer Aufbau der Atmosphäre. Abbildung nach [Brasseur und Solomon, 1986].

durch den Strahlungshaushalt und die Ozonverteilung bestimmt. Etwa 90% des atmosphärischen Ozons befinden sich in der Stratosphäre. Oberhalb der Tropopause nimmt das Ozonmischungsverhältnis rapide zu. Die von den Ozonmolekülen absorbierte solare UV-Strahlung führt zu einer Erwärmung in der Stratosphäre. In der unteren Stratosphäre geschieht dies hauptsächlich in den Wellenlängenbereichen 240-280 nm und 310-400 nm, den sogenannten Hartley und Huggins Banden. Die Energieabgabe in der Stratosphäre erfolgt dagegen hauptsächlich durch die Infrarotabstrahlung der CO_2 -Moleküle bei 15 μm . Die absolute Temperaturverteilung in der Stratosphäre hängt jedoch nicht nur von den radiativen Prozessen ab, sondern wird auch durch adiabatische Kompression und Dekompression und die Wechselwirkung mit planetaren Wellen beeinflusst. Die Stratosphäre zeichnet sich weiterhin durch einen im Vergleich zur Troposphäre extrem niedrigen Wassergehalt aus. Sie erstreckt sich bis in eine Höhe von ca. 50 km, wo sich die Stratopause befindet.

Oberhalb der Stratopause, in der Mesosphäre, kehrt sich der Temperaturgradient wieder um, so daß die Temperatur mit der Höhe abnimmt. Die Temperatur erreicht ihr Minimum in der Mesopause, die den oberen Abschluß der Mesosphäre bildet. Hier beginnt die Thermosphäre, in der die Temperatur mit zunehmender Höhe wieder ansteigt. In diesem Höhenbereich ist die solare UV-C Strahlung so stark, daß die stabilen Grundbausteine der Luft, N_2 und O_2 , photodissoziieren. Dadurch ändert sich in dieser Schicht das mittlere Molekulargewicht der Luft mit der Höhe. Der Höhenbereich vom Erdboden bis ca. 100 km Höhe, in dem das

mittlere Molekulargewicht quasi konstant ist, wird auch als Homosphäre bezeichnet, der Bereich oberhalb der Homosphäre als Heterosphäre. Oberhalb von ca. 70 km spielen weiterhin ionisierende Prozesse eine Rolle, so daß dieser Bereich auch als Ionosphäre bezeichnet wird.

2.1.2 Potentielle Temperatur

Die potentielle Temperatur Θ ist als diejenige Temperatur definiert, die ein Luftpaket mit dem Druck p und der Temperatur T hätte, wenn es trockenadiabatisch auf einen Referenzdruck von $p_0 = 1000 \text{ hPa}$ gebracht würde:

$$\Theta = T \left(\frac{p_0}{p} \right)^\kappa \quad (2-4)$$

Dabei ist $\kappa = R/c_p$ der Adiabatenexponent, der für trockene Luft (wie sie in der Stratosphäre gegeben ist) den Zahlenwert $\kappa = 0,286$ hat [Brasseur und Solomon, 1986]. Während sich durch adiabatische Verschiebungen die Temperatur T und der Druck p ändern, bleibt die potentielle Temperatur erhalten. Flächen gleicher potentieller Temperatur werden auch als Isentropen bezeichnet.

Der Gradient von Θ ist ein Maß für die Stabilität der atmosphärischen Schichtung. Ein Luftpaket, das beispielsweise nach oben aus seiner Ruhelage ausgelenkt wird, paßt sich sofort dem Umgebungsdruck an, expandiert dabei aber adiabatisch, d.h. seine potentielle Temperatur bleibt erhalten. Nimmt hier Θ nach oben zu, ist das Luftpaket nun kälter als die umgebende Luft, besitzt damit eine größere Dichte und erfährt deshalb eine rücktreibende Kraft. Nimmt hingegen Θ nach oben ab, ist die Dichte des Luftpakets nun kleiner als die der Umgebung und es erfährt einen Auftrieb - in diesem Fall ist die Schichtung also instabil.

In der Stratosphäre, wo die Temperatur im allgemeinen nach oben hin zunimmt, nimmt auch die potentielle Temperatur nach oben hin monoton zu, so daß die Luftmassen hier sehr stabil geschichtet sind¹. Aufgrund dieser monotonen Zunahme nach oben eignet sich die potentielle Temperatur als Höhenskala. Da sich Luftpakete bei Abwesenheit diabatischer Prozesse auf Isentropen bewegen, wird innerhalb dieser Arbeit weitgehend die potentielle Temperatur als Höhenkoordinate verwendet. In Tabelle 2.1 auf der folgenden Seite 8 ist der Zusammenhang zwischen der potentiellen Temperatur und der geometrischen Höhe für die hier hauptsächlich behandelten Winter aufgelistet.

2.1.3 Potentielle Wirbelstärke

Die potentielle Wirbelstärke (*potential vorticity*, PV) nach Ertel [1942] ist definiert als

$$PV = -g(\zeta_\Theta + 2\Omega \sin \Phi) \frac{\partial \Theta}{\partial p}, \quad (2-5)$$

1. Dies gilt nicht für lokal begrenzte Gebiete brechender Schwerewellen.

Θ [K]	h [km]	h [km]	h [km]
	Januar	Februar	März
	1996/97		
400	15,3 ± 0,5	15,6 ± 0,5	15,4 ± 0,6
425	17,0 ± 0,4	17,1 ± 0,4	16,9 ± 0,5
450	18,4 ± 0,3	18,5 ± 0,5	18,2 ± 0,5
475	19,8 ± 0,3	19,7 ± 0,5	19,4 ± 0,4
500	21,0 ± 0,4	20,9 ± 0,4	20,5 ± 0,5
525	22,1 ± 0,4	21,9 ± 0,4	21,5 ± 0,5
550	23,2 ± 0,5	22,8 ± 0,3	22,4 ± 0,5
	1997/98		
400	15,3 ± 0,6	15,2 ± 0,6	15,3 ± 0,3
425	17,0 ± 0,5	16,8 ± 0,6	16,7 ± 0,3
450	18,4 ± 0,5	18,2 ± 0,5	18,1 ± 0,3
475	19,9 ± 0,5	19,4 ± 0,6	19,3 ± 0,3
500	21,0 ± 0,5	20,6 ± 0,6	20,3 ± 0,3
525	22,1 ± 0,4	21,7 ± 0,5	21,4 ± 0,5
550	23,1 ± 0,4	22,6 ± 0,5	22,4 ± 0,4
	1998/99		
400	14,8 ± 0,4	15,0 ± 0,6	14,8 ± 0,5
425	16,3 ± 0,4	16,5 ± 0,6	16,2 ± 0,4
450	17,7 ± 0,4	17,9 ± 0,6	17,4 ± 0,4
475	19,1 ± 0,4	19,2 ± 0,6	18,5 ± 0,4
500	20,3 ± 0,4	20,5 ± 0,5	19,6 ± 0,4
525	21,4 ± 0,4	21,6 ± 0,5	20,6 ± 0,3
550	22,5 ± 0,4	22,6 ± 0,5	21,5 ± 0,3

Tabelle 2.1: Mittlere geometrische Höhen der isentropen Niveaus innerhalb des Polarwirbels für den Winter 1996/97. Die Werte stellen jeweils den Mittelwerte der Daten aller im entsprechenden Zeitraum innerhalb des Polarwirbels geflogenen Ozonsonden dar. Als Maß für die Variabilität ist jeweils die Standardabweichung mit angegeben.

wobei g die Erdbeschleunigung, $2\Omega \sin \Phi$ den Coriolisparameter¹ und Θ die potentielle Temperatur darstellt. Die isentrope relative Wirbelstärke ζ_{Θ} gibt dabei den Anteil der Rotation des Windfeldes senkrecht zur lokalen isentropen Fläche an.

Die potentielle Wirbelstärke ist wie die potentielle Temperatur eine Erhaltungsgröße, solange keine diabatischen Prozesse wie z.B. die Dissipation von Schwerewellen stattfinden, und ist deshalb ein dynamischer Tracer für horizontale Bewegungen. Sie nimmt nach oben hin zu. In der polaren Stratosphäre kann die PV eines Luftpakets, das sich auf einer isentropen Fläche bewegt, über einen Zeitraum von wenigen Wochen in erster Näherung als konstant angenommen werden.

In dieser Arbeit wird weitgehend die normierte potentielle Wirbelstärke (nPV) verwendet [Rex et al., 1998]. Sie beruht auf der von Dunkerton und Delisi [1986] eingeführten skalierten potentiellen Wirbelstärke, die mit einem konstanten Faktor $k = 2,65 \cdot 10^5$ multipliziert wurde. Dieser Faktor ist so gewählt, daß der Zahlenwert der normierten potentiellen Wirbelstärke auf der 475 K Isentrope dem Zahlenwert für die Ertelsche potentielle Wirbelstärke entspricht. Die Einheit für die normierte potentielle Wirbelstärke ist s^{-1} , und sie errechnet sich aus der nach Ertel definierten PV wie folgt:

$$nPV = \frac{(PV)}{\left(g \cdot \frac{\partial \Theta_0(p)}{\partial p}\right)} \cdot k \quad (2-6)$$

Dabei ist $\Theta_0(p)$ ein mittleres Profil der potentiellen Temperatur, das aus ca. 500 Radiosondenprofilen der Monate Dezember, Januar und Februar von Ny-Ålesund berechnet wurde. Zwischen 350 K und 700 K wird $\Theta_0(p)$ durch die Umkehrfunktion der folgenden Funktion beschrieben:

$$p = p_0 \cdot \exp(a_0 + a_1 \cdot \Theta_0 + a_2 \cdot (\Theta_0)^2 + a_3 \cdot (\Theta_0)^3) \quad (2-7)$$

mit

$$a_0 = 12,480$$

$$a_1 = -3,212 \cdot 10^{-2} K^{-1}$$

$$a_2 = 3,708 \cdot 10^{-5} K^{-2}$$

$$a_3 = -1,627 \cdot 10^{-8} K^{-3}$$

$$p_0 = 1,0 \text{ hPa}$$

Die normierte potentielle Wirbelstärke erlaubt es, den Rand des Polarwirbels mit einem höhenunabhängigen Zahlenwert zu definieren.

1. Ω ist die Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation und ϕ die geographische Breite.

2.1.4 Der polare Vortex und die Meridionalzirkulation

Im Winter sinkt die stratosphärische Temperatur durch die fehlende Sonneneinstrahlung an den Polen stark ab, so daß ein großer Temperaturgradient zwischen dem Winterpol und dem Äquator entsteht. Dieser Temperaturgradient geht mit einem starken thermischen Westwind einher. Zum Pol hin nimmt die potentielle Wirbelstärke zu, und es entsteht eine Luftmasse mit hohen PV-Werten, die als Polarwirbel oder polarer Vortex bezeichnet wird. Der Polarwirbel wird durch eine Zone mit hohem PV-Gradienten begrenzt, in der die Windgeschwindigkeiten ein Maximum erreichen. Da die PV in erster Näherung eine Erhaltungsgröße darstellt, verhindert der hohe PV-Gradient am Wirbelrand einen Transport von Luftpaketen aus dem Wirbel heraus bzw. in den Wirbel hinein. Der Polarwirbel wird deshalb häufig als isolierte Luftmasse behandelt, in der kaum Austausch über die Wirbelkante erfolgt. Daß dieses auch weitgehend der Fall ist, zeigen Spurengasmessungen, bei denen große Gradienten an der Wirbelkante auftreten [z.B. Pierce et al., 1994]. Andererseits können sich am Rand des Polarwirbels sogenannte Filamente bilden, die sich vom Vortexrand ablösen und so Luft aus dem Polarwirbel in mittlere Breiten transportieren. Die Größe dieses Effekts ist allerdings umstritten [z.B. Norton und Chipperfield, 1995; Mo et al., 1998]. Außerhalb des Polarwirbels schließt sich eine Zone mit einem sehr flachen PV-Gradienten an, in der durch brechende planetare Wellen eine starke horizontale Durchmischung stattfindet. Diese Zone wird nach McIntyre und Palmer [1983] als *surf zone* bezeichnet.

Der Temperaturgradient zwischen den Tropen und dem Winterpol führt also zu einer im wesentlichen zonalen Strömung in der Stratosphäre. Durch die Dissipation von Schwerewellen und Rossby-Wellen¹, die bis in die Stratosphäre vordringen, wird diese Strömung jedoch abgebremst. Da das Abbremsen einer ostwärts gerichteten Strömung einer Westwärtsbewegung gleichkommt, führt die Corioliskraft zu einer Meridional Komponente in der Strömung, und die Luftmassen werden langsam polwärts transportiert. Der Druck in den darunterliegenden Schichten nimmt dadurch zu, d.h. die Luft am Winterpol sinkt gegenüber den Druckkoordinaten langsam ab. Dieser zunächst adiabatische Prozeß führt zu einer Temperaturerhöhung der absinkenden Luftmassen, deren Temperatur dadurch über dem Strahlungsgleichgewicht liegt, was wiederum durch eine erhöhte Infrarotabstrahlung kompensiert wird. Da es sich dabei um einen diabatischen Prozeß handelt, sinken die Luftmassen im Polarwirbel nun relativ zu den Isentropen ab. Das Prinzip, nach dem die mittlere zonale Vertikalbewegung einer Schicht durch Dissipation von Wellen in den darüberliegenden Schichten kontrolliert wird, wird als *downward control* bezeichnet [Haynes et al., 1991; Holton et al., 1995].

Das Absinken der Luftmassen in hohen Breiten ist Teil einer langsamen globalen Meridionalzirkulation der Atmosphäre [Brewer, 1949; Dobson, 1956], deren aufsteigender Ast in den Tro-

1. Rossby-Wellen sind großskalige atmosphärische Wellen, deren Rückstellkräfte auf der Breitenabhängigkeit des Coriolis-Parameters beruhen, und die im wesentlichen durch die globale Land-Meer-Verteilung und durch thermische Kontraste angeregt werden. Die Auslenkungen, die durch Rossby-Wellen verursacht werden, sind hauptsächlich horizontal. Die Wellenzahlen 1-3 können bis in die Stratosphäre vordringen.

pen liegt. Die Umwälzzeit dieser sogenannten Brewer-Dobson Zirkulation beträgt etwa 5 Jahre [Solomon, 1999]. Der Antrieb dieser Meridionalzirkulation, die oben beschriebene Wechselwirkung brechender planetarer Wellen mit dem zonalen Grundstrom, wird nach Holton et al. [1995] als *extratropical pump* bezeichnet.

Die Ausprägung des Polarwirbels ist auf den beiden Hemisphären deutlich unterschiedlich. Klimatologisch gesehen ist der antarktische Polarwirbel kälter als der arktische, während gleichzeitig die südhemisphärischen Tropen wärmer sind als die nordhemisphärischen [Labitzke und van Loon, 1992]. Der Polarwirbel in der antarktischen Stratosphäre ist relativ zirkular geformt und die Zirkulation sehr zonal. Sowohl das Wirbelzentrum, das durch die maximale PV bestimmt wird, als auch das Kältezentrum fallen in etwa mit dem geographischen Pol zusammen. Der klimatologische arktische Polarwirbel dagegen ist nicht zonal symmetrisch, sondern das Zentrum ist um ca. 10° Breite gegenüber dem Pol in Richtung Spitzbergen verschoben. Der Grund für diese Verschiebung ist ein über den Aläuten gelegenes stratosphärisches Hochdruckgebiet. Diese Verlagerung des Polarwirbels kann als die Auswirkung einer stehenden planetaren Welle der zonalen Wellenzahl 1 gedeutet werden. Das klimatologische Kältezentrum fällt im nordhemisphärischen Winter nicht exakt mit dem Zentrum des Polarwirbels zusammen, sondern liegt noch weiter südlich.

Ein weiterer Unterschied des Nordpolarwirbels gegenüber dem Südpolarwirbel liegt in der Variabilität von Jahr zu Jahr und der Variabilität innerhalb eines Jahres. Während die Variabilität im antarktischen Winter so gering ist, daß der Polarwirbel in einzelnen Jahren dem klimatologischen Mittel sehr ähnlich ist, gibt es im arktischen Polarwirbel sehr große Unterschiede von Jahr zu Jahr und innerhalb eines Jahres. Der arktische Polarwirbel ist häufig deformiert und gegenüber dem Pol verschoben. Im Gegensatz zur Südhemisphäre kann es hier schon im Winter zu großen Stratosphärenerwärmungen kommen, die unter Umständen zum vollständigen Zusammenbruch des Polarwirbels führen können. Bei diesem von Scherhag [1952] entdeckten Phänomen steigen die stratosphärischen Temperaturen innerhalb weniger Tage um einige 10 K an, was zu einer Umkehr des Temperaturgradienten in hohen Breiten führen kann. Statt der sonst vorherrschende Westwinde treten hier nun Ostwinde auf. Man spricht von einer großen Stratosphärenerwärmung (*major warming*) dann, wenn in einer Höhe 10 hP oder darunter im zonalen Mittel von 60° Breite Ostwind vorherrscht. Eine kleine Stratosphärenerwärmung (*minor warming*) liegt bereits vor, wenn in einer stratosphärischen Schicht ein schneller Temperaturanstieg von mindestens 25 K in einer Woche auftritt. Das *final warming* am Ende des Winters stellt den Übergang von der Winterzirkulation zur Sommerzirkulation dar, und kann in den verschiedenen Jahren zu sehr unterschiedlichen Zeitpunkten zwischen März und Mai eintreten [Naujokat, 1992].

Große Stratosphärenerwärmungen treten längst nicht in allen Wintern auf. Wie von Labitzke und van Loon [1988] gezeigt wurde, besteht ein statistisch signifikanter Zusammenhang zwischen dem Auftreten großer Stratosphärenerwärmungen und der jeweiligen Phase des elfjährigen Sonnenfleckenzyklus und der *Quasi-Biennial Oscillation* (QBO)¹. Im solaren Minimum wird in der QBO-Ostphase das Auftreten großer Stratosphärenerwärmungen begünstigt, wäh-

rend sich in der QBO-Westphase regelmäßig stabile und kalte Polarwirbel bilden. Im solaren Maximum dreht sich die Beziehung jedoch um - hier treten große Stratosphärenenerwärmungen gerade in der QBO-Westphase auf.

2.1.5 Leewellen

Leewellen entstehen beim Überströmen von Gebirgsketten durch stabil geschichtete Luft. Es handelt sich dabei um stationäre atmosphärische Schwerewellen, d.h. die rücktreibende Kraft ist die Gravitation. Bei dieser Art atmosphärischer Wellen ist die Auslenkung der Luftpakete im wesentlichen vertikal. Leewellen können sich nach der windabgewandten Seite (Lee) der Gebirge und nach oben hin bis in die Stratosphäre ausbreiten. Dabei nehmen die Amplituden der Wellen nach oben hin zu. Stark vereinfacht gilt ohne Dämpfung für die Geschwindigkeitsamplitude $|v|$ einer Welle mit der Massendichte ρ der Luft

$$|v| \propto \rho^{-\frac{1}{2}}. \quad (2-8)$$

Da die Dichte exponentiell mit der Höhe z abnimmt, ergibt sich daraus

$$|v(z)| \propto e^{\frac{z}{2H}}, \quad (2-9)$$

wobei H die atmosphärischen Skalenhöhe ist [z.B. Brasseur und Solomon, 1986; Andrews et al., 1987]. Damit nimmt auch die Amplitude der Welle exponentiell nach oben hin zu. Spätestens, wenn durch diese Auslenkung die Isentropen einen vertikalen Verlauf nehmen, wird die Schichtung jedoch instabil, d.h. die Welle bricht. Abbildung 2.2 zeigt zur Veranschaulichung das Ergebnis einer dreidimensionalen Simulation der Ausbreitung einer Leewelle nach [Leutbecher und Volkert, 2000]. Durch die vertikale Bewegung der Luft kommt es zu adiabatischen Temperaturschwankungen, die bei entsprechenden Windrichtungen und -geschwindigkeiten zu Temperaturfluktuationen von bis zu 15 K führen können [Carslaw et al., 1998]. Modellstu-

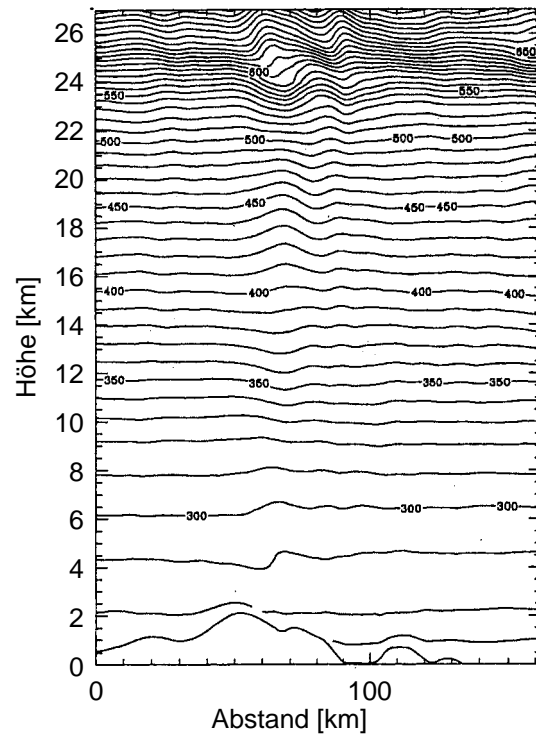


Abbildung 2.2: Simulation einer Leewelle. Gezeigt sind die Isolinien der potentiellen Temperatur. (Abbildung aus [Leutbecher und Volkert, 2000]).

1. Die QBO ist eine Schwingung der tropischen Stratosphäre, bei der mit einer variablen Periodenlänge von zwei bis drei Jahren abwechselnd starke Ost- und Westwindregime aus der oberen Stratosphäre nach unten absinken, und jeweils zu einer Umkehr des zonalen Winds führen [z.B. Naujokat, 1986]. Dadurch ändern sich die Ausbreitungseigenschaften planetarer Wellen in der Stratosphäre. Dies hat auch Auswirkungen auf Transportprozesse und damit auf die Verteilung der Spurengase wie z.B. Ozon in der Stratosphäre.

dien zeigen, daß die größten Amplituden in der Stratosphäre unter Bedingungen erreicht werden, in denen starke stratosphärische Winde vorherrschen, also insbesondere auch im Randbereich des Polarwirbels [Carslaw et al., 1999].

Carslaw et al. [1998] zeigten weiterhin, daß die durch Leewellen verursachten Temperaturschwankungen einen erheblichen Einfluß auf die Bildung polarer Stratosphärenwolken haben, und damit den chemischen Ozonverlust verstärken können.

2.2 Chemie in der Stratosphäre

2.2.1 Chemische Kontinuitätsgleichung

Das Volumenmischungsverhältnis μ_i eines Spurengases in der Atmosphäre ist definiert als

$$\mu_i = \frac{n_i}{n_a} \quad (2-10)$$

mit der Volumendichte n_i des entsprechenden Spurengases und der Volumendichte n_a der umgebenden Luft. Für alle Spurengase gilt bei Vernachlässigung molekularer Diffusion die chemische Kontinuitätsgleichung

$$\frac{d\mu_i}{dt} = \frac{\partial\mu_i}{\partial t} + u\frac{\partial\mu_i}{\partial x} + v\frac{\partial\mu_i}{\partial y} + w\frac{\partial\mu_i}{\partial z} = S_i \quad (2-11)$$

wobei S_i die photochemischen Quellen und Senken des entsprechenden Spurengases beschreibt, und u , v und w die Geschwindigkeitskomponenten in x , y und z -Richtung sind. Der Term

$$u\frac{\partial\mu_i}{\partial x} + v\frac{\partial\mu_i}{\partial y} + w\frac{\partial\mu_i}{\partial z}$$

beschreibt also durch die Advektion verursachte Änderung des Mischungsverhältnisses. Im Lagrangeschen System, das der Bewegung des Luftpaketes folgt, verschwindet dieser Term. Wenn es für ein Spurengas keine photochemischen Quellen und Senken gibt, folgt also aus Gleichung (2-11), daß das Mischungsverhältnis erhalten bleibt, wenn man der Bewegung des zugehörigen Luftpaketes folgt. Im Gegensatz dazu bleibt etwa die Volumendichte nicht erhalten.

2.2.2 Ozon - die Chapman Chemie

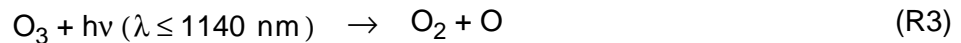
Die erste Theorie zur Entstehung des Ozons in der Stratosphäre stammt aus dem Jahr 1930 von dem Briten Sydney Chapman [Chapman, 1930]. Danach entsteht das stratosphärische Ozon aus der Photolyse von molekularem Sauerstoff unter dem Einfluß kurzwelliger UV-Strahlung¹:



Die maximale Ozonproduktion erfolgt in den Tropen in einem Höhenbereich oberhalb von ca. 30 km. Das dort produzierte Ozon wird anschließend durch die Meridionalzirkulation in Richtung der Pole transportiert.

1. M bezeichnet hier und im folgenden einen beliebigen Stoßpartner, der aus Impulserhaltungsgründen notwendig ist. In der Regel ist dies N_2 oder O_2 .

Gleichermaßen durch Photolyse wird das Ozon jedoch auch wieder aufgespalten:



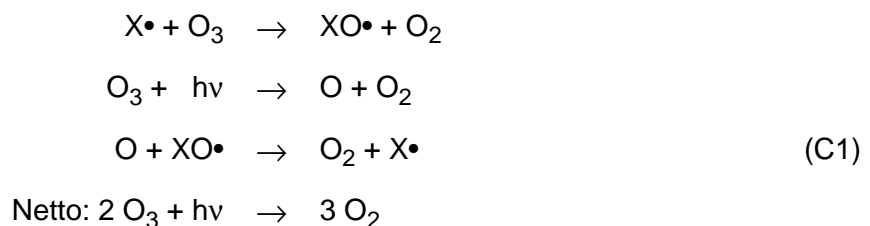
Diese Reaktion ist am effektivsten für Strahlung im UV-Bereich und begründet die schützende Eigenschaft der Ozonschicht. Die hier aufgenommene Strahlungsenergie wird als kinetische Energie der Dissoziationsprodukte abgeführt und letztendlich in Wärme umgewandelt. Ein großer Teil des durch Reaktion (R3) entandenen atomaren Sauerstoffs bildet innerhalb weniger Sekunden durch Reaktion (R2) wieder Ozon. Da Ozon und atomarer Sauerstoff auf diese Weise in einem schnellen photochemischen Gleichgewicht stehen, wird die Summe ($\text{O}_3 + \text{O}$) häufig als O_x bezeichnet. Der oben erwähnte Transport des Ozons von niedrigen in hohe Breiten ist deshalb strenggenommen ein Transport von O_x . Ein kleiner Teil des atomaren Sauerstoffs führt jedoch wieder zu einem Ozonverlust:



Basierend auf diesen Reaktionen kann zwar qualitativ die Lage des Ozonmaximums und damit die Existenz der Ozonschicht hergeleitet werden, die berechneten Ozonkonzentrationen sind jedoch gegenüber den Beobachtungen um einen Faktor zwei zu groß [z.B. Warneck, 1988].

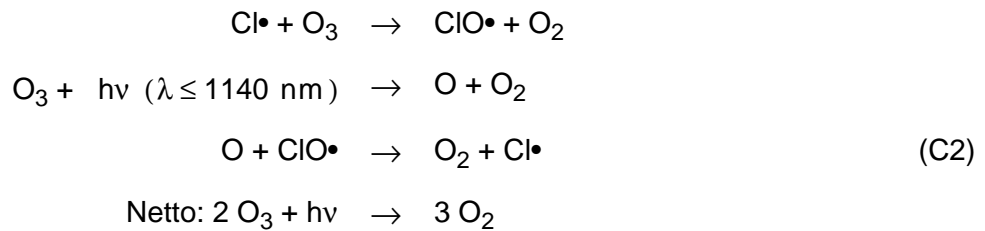
2.2.3 Katalytische Ozonabbauzyklen

Zusätzlich können jedoch noch verschiedene Radikale mit Ozon reagieren. Die katalytischen Reaktionszyklen laufen in der Regel nach folgendem Schema ab:

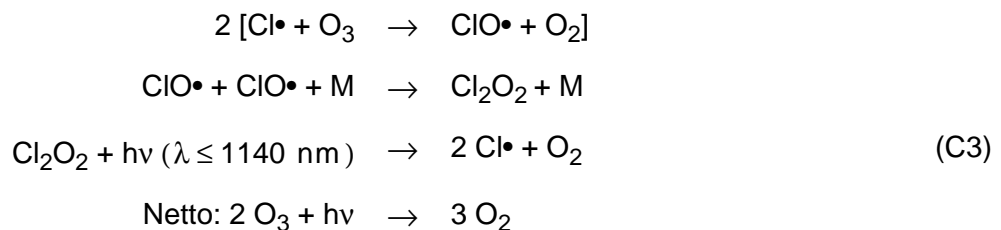


Dabei sind $\text{X}\cdot$ und $\text{XO}\cdot$ Radikale, die als Katalysatoren fungieren. Diese können z.B. $\text{HO}_x = (\text{HO} + \text{HO}_2)$ sein [Bates und Nicolet, 1950], oder die Stickoxide NO und NO_2 , die in der Summe auch als NO_x bezeichnet werden [Crutzen, 1970].

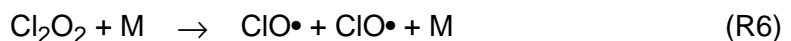
Wie von Richard Stolarski und Ralph Cicerone [1974] vorgeschlagen, kann die Rolle des Katalysators auch von Chlor übernommen werden, das nach Überlegungen von Molina und Rowland [1974] in der Stratosphäre als Photolyseprodukt von industriell hergestellten Fluor-Chlor-Kohlenwasserstoffen (FCKW) vorhanden sein sollte.



Dieser Reaktionszyklus spielt vor allen Dingen in der oberen Stratosphäre eine Rolle, da die Konzentration von atomarem Sauerstoff nach oben hin zunimmt [Brasseur und Solomon, 1986]. Von Luisa und Mario Molina wurde schließlich noch ein weiterer Abbauzyklus mit Chlor vorgestellt, der sogenannte Dimerzyklus, der unabhängig von atomarem Sauerstoff funktioniert [Molina und Molina, 1987].

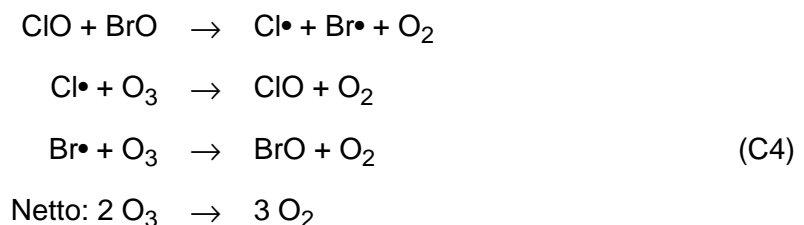


Diese Reaktionskette stellt bei erhöhten ClO-Konzentrationen im Winter einen der beiden wichtigsten Abbauzyklen in der unteren polaren Stratosphäre dar. Sie ist um so effektiver, je niedriger die Temperaturen sind, da das Cl_2O_2 gemäß



thermisch zersetzt werden kann. Da weiterhin die Dimerbildung des ClO stark von der absoluten ClO-Konzentration abhängt und generell bei höheren Drücken effektiver ist, ist der Zyklus (C3) nur in der unteren Stratosphäre wichtig.

Ein zweiter für die untere Stratosphäre relevanter Zyklus, der gleichermaßen ohne atomaren Sauerstoff auskommt, kombiniert die Chlorradikale mit Bromradikalen:



Obwohl dieser Zyklus keine direkte Sonneneinstrahlung benötigt, findet er dennoch nur tagsüber statt, da einerseits das benötigte ClO in der Dunkelheit vorwiegend als Dimer Cl_2O_2 vorliegt und andererseits das Brom bei fehlender Sonneneinstrahlung in den Verbindungen BrONO_2 oder BrCl verbleibt. Im Gegensatz zum Dimerzyklus (C3) ist der ClO/BrO-Zyklus jedoch kaum temperaturabhängig.

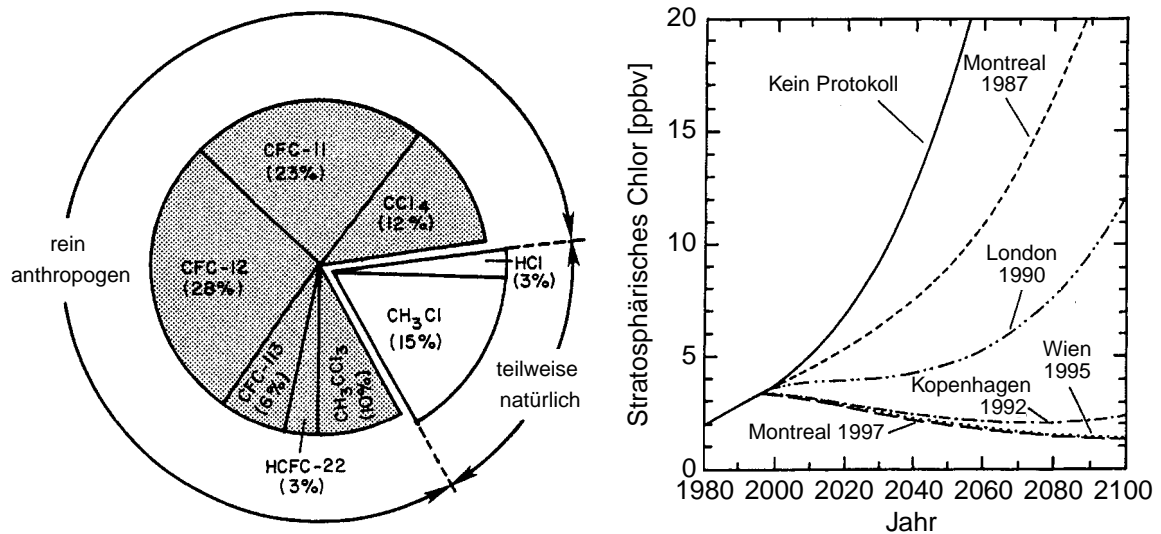


Abbildung 2.3: Links: Hauptquellen des Anfang der 1990er Jahre in die Stratosphäre eingetragenen Chlors. Rechts: Szenarien für die Entwicklung der stratosphärischen Chlormenge bei Einhaltung des Montreal Protokolls und der verschiedenen Nachbesserungen. Abbildungen nach [WMO, 1999].

Die Zyklen (C3) und (C4) dominieren den schnellen katalytischen Ozonabbau, der im Winter in den Polargebieten zu den beobachteten massiven Ozonverlusten führt. Die relative Bedeutung der Zyklen hängt hauptsächlich von der ClO-Konzentration, also vom Grad der Chloraktivierung ab; je höher die ClO-Konzentration ist, desto stärker kommt der Zyklus (C3) zum tragen. Außerhalb der Polargebiete und im Sommer läuft der Ozonabbau langsamer ab, und andere katalytische Abbauzyklen bekommen mehr Bedeutung. Dieses Thema wird in Abschnitt 2.2.9 auf Seite 24 noch einmal aufgegriffen.

2.2.4 Halogene in der Stratosphäre

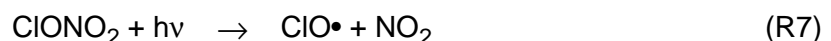
Das für den chemischen Ozonabbau in den Polargebieten wichtigste Halogen ist das Chlor. Obwohl Chlor viele natürliche Quellen am Erdboden hat (z.B. Seesalz, oder HCl aus Vulkanausbrüchen), ist mehr als 80% des derzeitigen stratosphärischen Chlors ausschließlich anthropogenen Ursprungs [WMO, 1999]. In Abbildung 2.3 ist der relative Anteil der Quellgase am Chloreintrag in die Stratosphäre dargestellt. Die dabei wichtigsten Verbindungen CFC₁₁ (CFC-11) und CFC₁₂ (CFC-12) zeichnen sich dadurch aus, daß sie wasserunlöslich und weitgehend chemisch inert sind. Erst unter dem Einfluß der UV-Strahlung in der Stratosphäre kann reaktives Chlor von diesen Verbindungen abgespalten werden. Das abgespaltene Chlor ist jedoch sehr reaktiv und bildet sofort stabilere chemische Verbindungen. Das stratosphärische Chlor liegt deshalb im ungestörten Fall in Form der beiden Reservoorgase HCl und ClONO₂ vor. Das gegenwärtige (1994) Mischungsverhältnis von Chlor in der Stratosphäre beträgt etwa 3,5 ppbv [Zander et al., 1996]. Durch verschiedene internationale Abkommen,

die mit der Unterzeichnung des sogenannten Montreal Protokolls 1987 begannen und seither mehrfach verschärft wurden, ist jedoch eine Reduzierung des stratosphärischen Chlors in den nächsten Jahren und Jahrzehnten zu erwarten (siehe Abbildung 2.3). Satellitenmessungen deuten daraufhin, daß die stratosphärischen Chlormenge inzwischen schon nicht mehr zunimmt [Anderson et al., 2000].

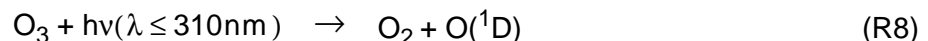
Weiterhin von Bedeutung für die stratosphärische Ozonchemie ist, wie bereits erwähnt, Brom. Anders als Chlor liegt Brom tagsüber in der Stratosphäre hauptsächlich in den aktiven Formen BrO und Br vor, da HBr leicht mit OH reagiert und BrONO₂ sowie HOBr und BrCl schnell photodissoziieren. In der unteren Stratosphäre gibt es derzeit (1995) ca. 18 pptv Brom, von denen im arktischen Winter tagsüber je nach Sonnenzenithwinkel zwischen 50% und 95% als BrO vorliegen [McKinney et al., 1997]. Die Hauptquellen für stratosphärisches Brom sind Methylbromid (CH₃Br), das zu etwa 40% anthropogenen Ursprungs ist, sowie industriell hergestellte Halone [Brasseur et al., 1999].

Andere Halogene spielen nach dem heutigen Kenntnisstand für den chemischen Ozonabbau keine Rolle. Ein Abbauzyklus, der analog zu (C4) mit Jod statt mit Brom abläuft, wurde zwar zunächst als relativ effektiv angenommen [Solomon et al., 1994], neuere Messungen bestätigen dies jedoch nicht [Turnipseed et al., 1997]. Weiterhin ergaben Messungen eine Obergrenze von 1 pptv für stratosphärisches Jod [Wennberg et al., 1997; Wittrock et al., 2000], so daß Jod bislang keine ernsthafte Gefahr für die Ozonschicht darstellt. Das in der Stratosphäre vorhandene Fluor ist nahezu komplett in stabilem HF gebunden, und damit langfristig neutralisiert. Fluor trägt aus diesem Grund nicht zur stratosphärischen Ozonerstörung bei [Solomon, 1999].

Das Ausmaß der durch die Halogene verursachten Ozonerstörung hängt also maßgeblich davon ab, zu welchem Grad das Chlor aus den Reservoirdgasen freigesetzt wird. Für diese Freisetzung waren zunächst nur Gasphasenreaktionen bekannt. So kann das ClONO₂ unter UV-Einstrahlung direkt photolysiert werden.



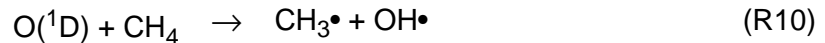
Der Abbau von HCl in der Gasphase beruht auf einer Kette von Reaktionen, die mit der Photolyse von Ozon im UV-Bereich beginnt, bei der ein angeregtes Sauerstoffatom O(¹D) entsteht.



Die nachfolgenden Reaktionen des O(¹D) können weiter zu der Produktion von Hydroxylradikalen führen¹.



1. Weitere Quellen für OH sind die Photolyse von HOCl und von HNO₃.



welches dann schließlich das $\text{Cl}\bullet$ aus dem HCl freisetzen kann:



Crutzen [1974] berechnete auf dieser Grundlage ein relatives ClO -Maximum in ca. 40 km Höhe und leitete daraus maximalen Ozonverlust in derselben Höhe ab. Mittlerweile ist ein Ozonverlust in diesem Höhenbereich auch experimentell nachgewiesen; dieser hat allerdings durch die dort relativ geringen Ozonkonzentrationen nur einen geringen Effekt für die gesamte Ozonsäule.

Für die von Chubachi [1984] und Farman [1985] entdeckten massiven Ozonverluste im antarktischen Frühjahr mußte deshalb eine andere Erklärung gefunden werden. Diese fand man schließlich in der heterogenen Konversion der Reservoirgase zu reaktivem Chlor an der Oberfläche stratosphärischer Kondensate, die zuerst von Solomon et al. [1986] vorgeschlagen wurde.

2.2.5 Stratosphärische Sulfataerosole

In allen Breiten findet sich zwischen der Tropopause und ca. 30 km Höhe die sogenannte Junge-Schicht aus flüssigen Sulfataerosolen (*stratospheric sulfate aerosol*, SSA), die aus Schwefelsäure (H_2SO_4) und Wasser bestehen [Junge et al., 1961, Carslaw et al., 1997]. Die Schwefelsäure entsteht durch Oxidation von schwefelhaltigen Verbindungen wie Carbonylsulfid (OCS), das vom Erdboden emittiert wird, und Schwefeldioxid (SO_2), das aus Vulkanausbrüchen stammt. Im Temperaturbereich zwischen 200 K und 240 K liegt der theoretische H_2SO_4 -Gehalt der Sulfataerosole zwischen 60% und 80% [WMO, 1999]. Typische Radien dieser Aerosole liegen bei $0.1 \mu\text{m}$ [WMO, 1999]. Nach dem Ausbruch des Mt. Pinatubo 1991 erhöhte sich die Konzentration der Aerosole stark. So nahm in 20 km Höhe die Oberflächendichte der Aerosole um mehr als eine Größenordnung zu [WMO, 1999]. Ein zweiter wichtiger Vulkanausbruch, der in den letzten Dekaden zu einem wesentlichen SO_2 -Eintrag in die Stratosphäre geführt hat, war der Ausbruch des El Chichon 1982. Mittlerweile ist die Sulfatbelastung der Stratosphäre jedoch stark zurückgegangen und entspricht wieder dem Zustand von 1979 [Jäger et al., 2000].

Die Sulfataerosole können einerseits selbst schon eine Oberfläche für heterogene Reaktionen stellen, bei denen Chlor aktiviert und damit katalytischer Ozonabbau initiiert wird [Solomon et al., 1998], andererseits bilden sie die Kondensationskeime, aus denen sich bei niedrigeren Temperaturen durch Aufnahme von Wasser und HNO_3 polare Stratosphärenwolken bilden können.

2.2.6 Polare Stratosphärenwolken

Im Winter können sich in den Polargebieten polare Stratosphärenwolken (*polar stratospheric clouds*, PSC) bilden. Die PSCs haben verschiedene Auswirkungen auf die Chemie der polaren Stratosphäre. Einerseits bilden sie die Oberfläche für heterogene Reaktionen, andererseits binden sie solange sie existieren Stickoxidverbindungen, die dann nicht mehr in der Gasphase zur Deaktivierung des reaktiven Chlors zur Verfügung stehen (Abschnitt 2.2.7). Große Kondensate können außerdem absinken und damit aus der ursprünglichen Luftschicht heraussedimentieren. Dieser Luftschicht werden dadurch die in den Kondensaten enthaltenen Verbindungen wie Wasser oder Salpetersäure (HNO_3) unwiederbringlich entzogen. Dieser Prozeß wird als Dehydrierung bzw. Denitrifizierung bezeichnet. Insbesondere die Denitrifizierung hat einen erheblichen Einfluß auf die Chlorchemie und kann deshalb zu einer Verlängerung des chemischen Ozonverlustes am Ende des Winters führen [Peter, 1994]. Im antarktischen Winter spielt dieser Effekt eine große Rolle, aber auch in der Arktis konnte in einigen Wintern Denitrifizierung nachgewiesen werden [z.B. Waibel et al., 1999].

Die in der Stratosphäre vorkommenden polaren Stratosphärenwolken unterscheiden sich bezüglich ihrer Phase und Zusammensetzung. Zwischen 15 und 20 km Höhe ist Wasser mit einem Partialdruck in der Größenordnung von etwa $4 \cdot 10^{-4}$ hPa vorhanden, was dem Sättigungsdampfdruck über Eis bei 191 K entspricht. Damit liegt hier der Frostpunkt T_{Eis} , also die Temperatur, unterhalb der Eispartikel stabil existieren können, bei etwa 191 K. Die Variation von T_{Eis} mit der Höhe ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Aus Eiskristallen gebildete polare Stratosphärenwolken werden als PSC Typ II bezeichnet. In der antarktischen Stratosphäre wird regelmäßig während des Winters großflächig T_{Eis} unterschritten, so daß sich hier in jedem Winter im gesamten Polarwirbel PSC II Kondensate bilden können. In der Arktis dagegen erlauben die synoptischen Temperaturen nur selten die Bildung von PSC II Partikeln. Oberhalb großer Gebirgsketten, beispielsweise in Skandinavien, an denen Leewellen angeregt werden und zu großen Temperaturschwankungen in der Stratosphäre führen (siehe Abschnitt 2.1.5), können sich jedoch auch in der Nordhemisphäre regelmäßig Eis-PSCs bilden. Diese Wolken sind mit bloßem Auge sichtbar, und zeigen bei flachem Sonnenstand, wenn die Unterseite der

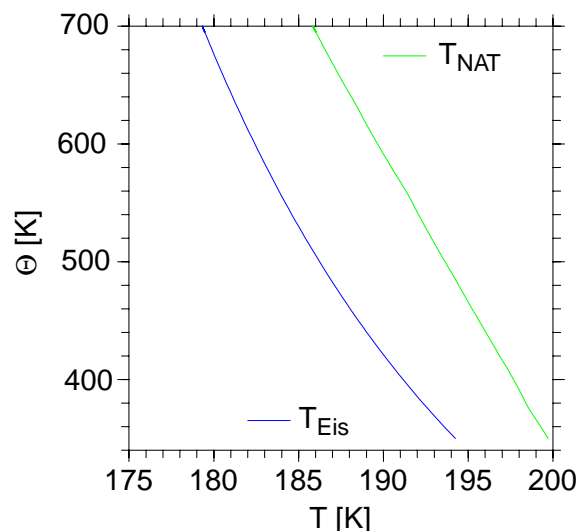


Abbildung 2.4: Die Variation der PSC-Existenztemperaturen mit der isentropen Höhe. Die Werte wurden nach [Hanson und Mauersberger, 1988] berechnet. Für die Berechnung wurde ein konstantes H_2O -Mischungsverhältnis von 4,6 ppmv angenommen sowie ein gemessenes mittleres HNO_3 -Profil aus dem Januar 1978 [Gille und Russel III, 1984].

Wolken beleuchtet wird, bunt schillernde Farben. Sie sind schon lange unter dem Namen Perlmutterwolken bekannt, und ihre Beschreibung reicht bis in das 19. Jahrhundert zurück.

Aber auch oberhalb der Eistemperatur können Stratosphärenwolken existieren, die als PSC Typ I bezeichnet werden. Als erstes wurden für die Zusammensetzung dieser Aerosole bimolekulare Kondensate aus Wasser und Salpetersäure (HNO_3) vorgeschlagen [Toon et al., 1986; Crutzen und Arnold, 1986]. Labormessungen bestätigten schließlich die thermodynamische Stabilität fester Teilchen aus Salpetersäuretrihydrat ($\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *nitric acid trihydrate*, NAT) unter stratosphärischen Bedingungen [Hanson und Mauersberger, 1988]. Diese NAT-PSCs werden auch als Typ Ia bezeichnet. Abbildung 2.4 zeigt die höhenabhängige Temperatur T_{NAT} , unterhalb der NAT nach Hanson und Mauersberger [1988] thermodynamisch stabil ist. Offensichtlich ist jedoch die homogene Nukleation, also das gleichzeitige Kondensieren von HNO_3 und H_2O , energetisch behindert, so daß sich nicht automatisch beim Unterschreiten von T_{NAT} auch NAT bildet. Der genaue Bildungsmechanismus für NAT ist noch umstritten [WMO, 1999].

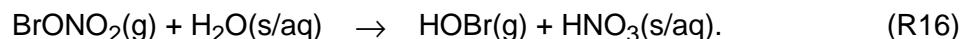
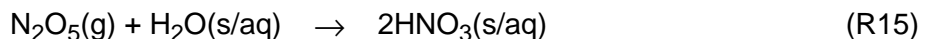
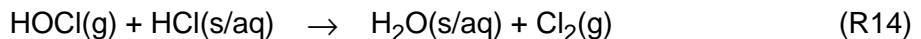
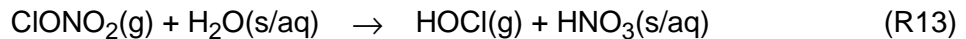
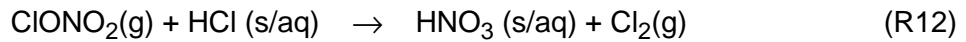
Von den festen Typ Ia Wolken werden flüssige Typ Ib Wolken unterschieden. Typ Ib Aerosole bestehen aus ternären¹ Lösungen, die Wasser, Salpetersäure (HNO_3) und Schwefelsäure (H_2SO_4) enthalten, und werden auch als STS (*supercooled ternary solution*) bezeichnet. Nach dem heutigen Verständnis entstehen STS-Tröpfchen direkt aus den Sulfataerosolen. Bei abnehmender Temperatur steigen die Löslichkeiten von HNO_3 und H_2O , und die Sulfataerosole nehmen kontinuierlich immer mehr HNO_3 und H_2O aus der Gasphase auf - aus der binären $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ -Lösung entsteht also bei niedrigeren Temperaturen ohne Nukleationsbarriere eine ternäre $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ -Lösung. Im Temperaturbereich zwischen 3 und 6 K unterhalb von T_{NAT} sinkt dabei der Massenanteil von H_2SO_4 von ca. 40% auf ca. 3%, während der Anteil von HNO_3 auf 40% steigt und das Volumen der Aerosole sich verzehnfacht [Carslaw, 1997].

In dieser Arbeit wird T_{NAT} als Indikator für das Vorhandensein polarer Stratosphärenwolken verwendet. Die Berechnung erfolgt dabei wie für Abbildung 2.4. Die geographische Ausdehnung von Temperaturen unterhalb von T_{NAT} in einer isentropen Fläche auf der Nordhalbkugel wird im folgenden mit A_{NAT} bezeichnet, die entsprechende Fläche für T_{Eis} mit A_{Eis} . Auf die Bedeutung von T_{NAT} für die Chloraktivierung wird am Ende des folgenden Abschnitts 2.2.7 eingegangen.

1. ternär (lat.) = dreifach

2.2.7 Heterogene Chemie und Chloraktivierung

Die wichtigsten bekannten heterogenen bzw. Mehrphasenreaktionen, die an der Oberfläche fester und flüssiger stratosphärischer Kondensate ablaufen, sind die folgenden¹ [WMO, 1999]:



Die Reaktionsgeschwindigkeiten von (R12) - (R14) nehmen mit sinkender Temperatur stark zu. Auf diese Abhängigkeit wird am Ende dieses Abschnitts noch einmal eingegangen. Die wichtigste dieser Reaktionen ist (R12), in der aus den beiden Reservoirdgasen HCl und ClONO₂ gasförmiges Cl₂ freigesetzt wird. Das Cl₂ photodissoziiert unter Sonnenlichteinfluß schnell zu zwei Chlorradikalen (Cl•), die dann in einem der oben dargestellten katalytischen Abbauzyklen zu chemischem Ozonabbau führen. Dabei erfolgt die Reaktion



sehr schnell, so daß ständig ein Großteil des aus den Reservoirdgasen freigesetzten Chlors als ClO oder Cl₂O₂ vorliegt. Die Prozesse, die das Chlor aus den Reservoirdgasen in ClO_x = (ClO + 2Cl₂O₂ + Cl) überführen, werden allgemein als Chloraktivierung bezeichnet. Reaktion (R12) benötigt jedoch sowohl HCl als auch ClONO₂, so daß bei einer Ungleichverteilung des Chlors auf die Reservoirdgase nur ein Teil des Chlors über diese heterogene Reaktion aktiviert werden kann. Beispielsweise überwiegt im allgemeinen im Sommer das Reservoirdgas HCl [z.B. Michelsen et al, 1996; Dessler et al., 1997]², durch die schnellere Rückbildung von ClONO₂ (s.u.) kann aber im Verlauf des Winters der Anteil von ClONO₂ überwiegen [Webster, 1993; Notholt, 2000].

Ohne HCl kommt hingegen Reaktion (R13) aus, die jedoch nur bei sehr tiefen Temperaturen effektiv ist. Das hier entstehende gasförmige HOCl kann unter Sonneneinstrahlung dissoziieren, so daß Cl bzw. ClO_x entsteht:



Da ClO_x jedoch über eine Reaktion mit HO₂ auch wieder HOCl bilden kann, steht HOCl tagsüber im Gleichgewicht mit ClO_x, d.h. die HOCl-Konzentration ist wesentlich durch die ClO_x-

1. Die Kürzel g, s und aq bezeichnen in dieser Reihenfolge die gasförmige, feste und flüssige Phase.

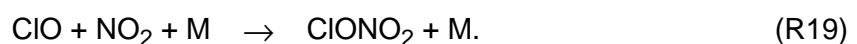
2. Webster et al. [1993] gehen allerdings davon aus, daß auch schon am Anfang des Winters mehr ClONO₂ als HCl vorliegt.

Konzentration gesteuert. Durch die heterogene Reaktion (R14) mit HCl kann das HOCl schließlich selbst zu weiterer Chloraktivierung beitragen. (R15) involviert zwar keine Chlorverbindungen, hat aber einen großen Einfluß auf die Lebensdauer des aktivierten Chlors, da sie $\text{NO}_x = (\text{NO} + \text{NO}_2)$ in das relativ langlebige HNO_3 überführt [z.B. Borrmann et al., 1997].

Die oben erwähnte Temperaturabhängigkeit der heterogenen Reaktionen ist stark nichtlinear. Wie Labormessungen zeigen, ist die Bildung von NAT deshalb nicht notwendig, um unter stratosphärischen Bedingungen eine starke Chloraktivierung zu erreichen, da im Temperaturbereich unterhalb von T_{NAT} die Reaktionsgeschwindigkeiten auf flüssigen Sulfataerosolen diejenigen auf NAT übersteigen [Ravishankara und Hanson, 1996]. Dies wird analog auch für STS angenommen, das sich bei sinkenden Temperaturen aus den Sulfataerosolen bildet [Ravishankara und Hanson, 1996; Del Negro et al., 1997]. Diese Untersuchungen legen nahe, daß Phasenübergänge in der PSC-Bildung nicht ausschlaggebend für die Chloraktivierung sind. Trotzdem hat der Temperaturbereich um T_{NAT} eine große Bedeutung für die Chloraktivierung, die auf die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeiten von (R12) und (R13) zurückzuführen ist. Die heterogenen Reaktionskoeffizienten steigen durch die zunehmenden Löslichkeiten von H_2O und HCl exponentiell mit der sinkenden Temperatur an [Ravishankara und Hanson, 1996]. Im Bereich um T_{NAT} sinkt dadurch für typische Bedingungen die Lebensdauer von ClONO_2 bei einer Temperaturabnahme von ca. 5 K um eine Größenordnung, und erreicht etwa bei T_{NAT} eine Zeitspanne von wenigen Tagen [WMO, 1999]. Eine ClONO_2 -Lebensdauer von weniger als einem Tag kann als Kriterium für effektive Chloraktivierung betrachtet werden [Del Negro et al., 1997]. Kawa et al. [1997] konnten so einen beobachten sprunghaften Anstieg der Chlorkonzentration unterhalb von 195 K (entsprechend etwa T_{NAT} in der betrachteten Höhe) im Modell reproduzieren, ohne NAT in die Berechnungen mit einzubeziehen.

2.2.8 Deaktivierung des Chlors

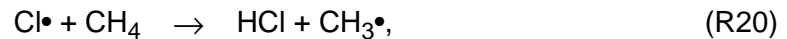
Wieviel Ozon durch das aktivierte Chlor nun tatsächlich abgebaut werden kann, hängt unter anderem von dessen Lebensdauer ab. Diese wird durch die Rückführung des Chlors in die Reservoirgase beschränkt. Messungen in der Arktis zeigen, daß hier am Ende des Winters zunächst die Konzentration des ClONO_2 ansteigt, und erst später ein Anstieg von HCl, begleitet von einer Abnahme der ClONO_2 -Konzentration, auftritt [Webster et al., 1993]. Die Lebensdauer des aktiven Chlors in der Arktis ist daher maßgeblich durch die Geschwindigkeit der ClONO_2 -Bildung bestimmt. Die Bildung von ClONO_2 erfolgt über die Reaktion



Damit diese Reaktion stattfinden kann, müssen sowohl NO_2 als auch ClO zur Verfügung stehen. Wenn ClO_x vorhanden ist, liegt ein Großteil davon tagsüber als ClO vor. Begrenzt wird die Reaktion daher im wesentlichen durch die Konzentration von NO_2 , und damit NO_x . Die hauptsächliche Quelle für NO_2 in der unteren polaren Stratosphäre ist HNO_3 . Da die Freisetzung von NO_2 aus dem HNO_3 über Photolyse erfolgt, kann dieser Prozeß bei großen Sonnen-

zenithwinkeln sehr langsam verlaufen, und ist damit der zeitbestimmende Faktor für die Deaktivierung von ClO_x zum Reservoirgas ClONO_2 [Douglass et al., 1995]. Mit zunehmender Sonneneinstrahlung steht daher im allgemeinen mehr NO_2 zur Verfügung, und die Lebensdauer des ClO_x nimmt ab.

Die (wesentlich langsamere) Bildung von HCl kann im wesentlichen auf zwei Arten erfolgen. Einerseits kann atomares Chlor mit Methan reagieren



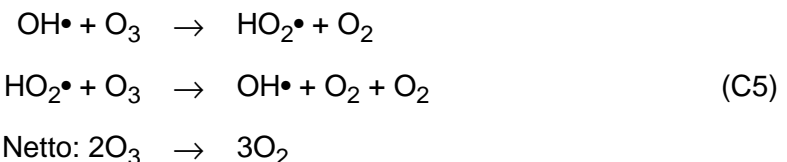
wobei der Ablauf dieser Reaktion durch die Konzentration von $\text{Cl}\cdot$ begrenzt ist. Diese ist jedoch insbesondere in der arktischen Stratosphäre gering, da hier auch am Ende des Winters noch eine hohe O_3 Konzentration zu finden ist und damit Reaktion (R17) noch sehr effektiv ablaufen kann und das Cl schnell in ClO bzw. Cl_2O_2 überführt. Eine weitere Möglichkeit bietet die Reaktion von ClO mit OH , die jedoch zwei verschiedene Kanäle hat:



und nur in ca. 8% der Fälle über (R22) zur Bildung von HCl führt [Sander et al., 2000]. Die Bildung des HCl Reservoirs verläuft in der arktischen Stratosphäre deshalb sehr viel langsamer als die Bildung von ClONO_2 .

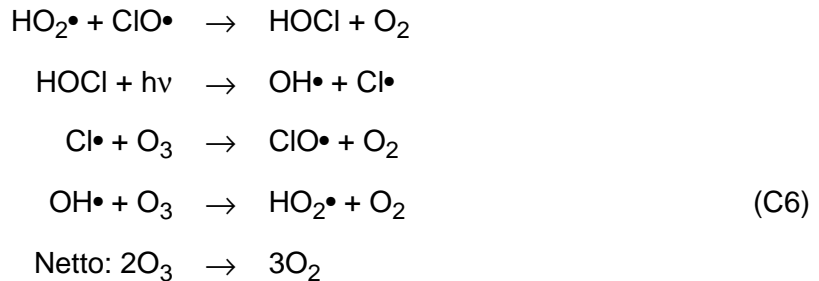
2.2.9 Katalytischer Ozonabbau in mittleren Breiten

Wennberg et al. [1994] bestimmten für die mittleren Breiten die relative Bedeutung der verschiedenen katalytischen Ozonabbauzyklen auf der Grundlage von Messungen der Konzentrationen von OH , HO_2 , NO , NO_2 , ClO und BrO , die im Mai 1993 stattgefunden hatten. Der gesamte berechnete katalytische in-situ Ozonverlust in einer Höhe von ca. 50 hPa liegt in der Größenordnung von 10% pro Monat¹, wobei der Abbau durch HO_x etwa für die Hälfte des Ozonabbaus verantwortlich ist, gefolgt von dem Anteil der ClO und BrO involvierenden Zyklen. Deren Anteil liegt bei bis zu 30%. Die NO_x -Zyklen tragen schließlich mit weniger als 20% bei. Der wichtigste HO_x Abbauzyklus ist dabei

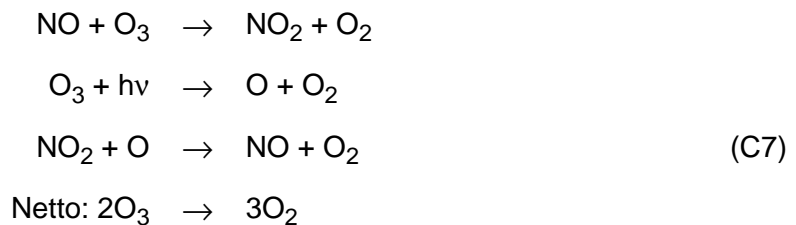


1. Zum Vergleich: In dieser Arbeit bestimmte Ozonverlustraten in der polaren Stratosphäre erreichen kurzfristig mehr als 40 ppbv/Tag. Hochgerechnet auf einen Monat wären dies bei einem Anfangswert von 3 ppmv Ozon etwa 40% pro Monat.

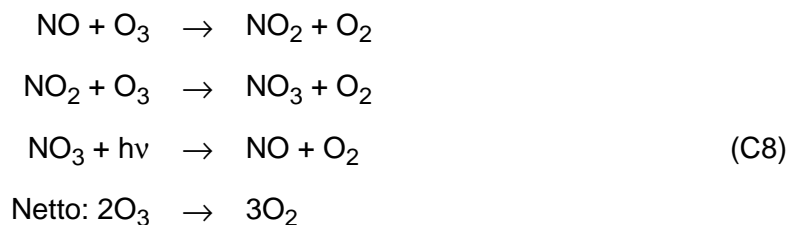
Ein Teil des halogenkatalysierten Abbaus findet über den in Abschnitt 2.2.3 besprochenen ClO/BrO-Zyklus (C4) statt, sowie über den ClO-Zyklus (C2). Wichtiger sind jedoch die beiden Zyklen des Typs



der analog auch mit BrO statt ClO ablaufen kann. Der Abbau durch NO_x erfolgt über die Zyklen



und



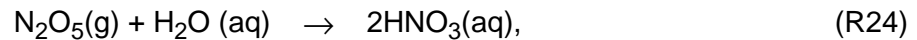
Wennberg et al. [1994] zeigten weiterhin, daß die Ozonverlustraten sehr sensitiv auf Änderungen der NO_x -Konzentration sind. Einerseits beeinflußt NO über die Reaktion



das Verhältnis zwischen OH und HO_2 und greift damit in den Zyklus (C5) ein, der dadurch bei hohen NO_x -Konzentrationen weniger effektiv ist. Andererseits kann NO_2 durch Reaktion (R19) das ClO in ClONO_2 überführen, so daß auch die Halogenzyklen bei höherem NO_x weniger effizient sind.

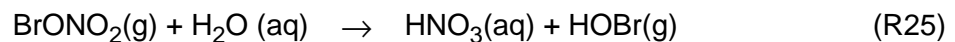
Auch in mittleren Breiten muß für das Verständnis des chemischen Ozonabbaus der Einfluß kondensierter Materie mit einbezogen werden. Außerhalb der Polargebiete treten nur selten Temperaturen unterhalb von T_{NAT} auf, so daß polare Stratosphärenwolken hier nicht von Bedeutung sind (wenn man vom Randbereich des Polarwirbels absieht). Von Bedeutung sind deshalb nur die stratosphärischen Sulfataerosole, die in Abschnitt 2.2.5 besprochen wurden.

Eine wichtige, nicht stark temperaturabhängige Reaktion ist die Hydrolyse von N_2O_5 auf Sulfataerosolen

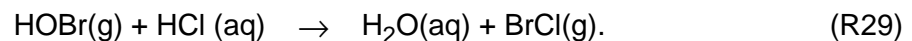
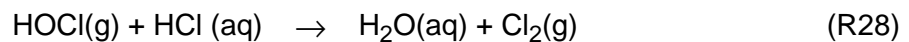
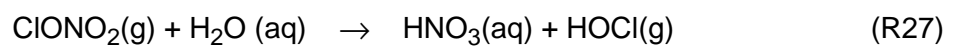
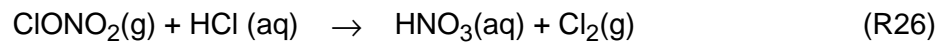


durch die die NO_x -Konzentration beeinflusst wird [WMO, 1999]. Bei einer Erhöhung der Aerosoloberflächen, beispielsweise durch einen Vulkanausbruch, verringert sich dadurch die NO_x -Konzentration der unteren Stratosphäre. Solomon et al. [1996] zeigten mit Hilfe eines 2D-Modells, daß dieser Effekt zwar den NO_x -katalysierten Ozonabbau verringert, durch die oben beschriebenen Rückkopplungen aber der Ozonabbau durch die HO_x und ClO_x Zyklen verstärkt wird, was insgesamt zu einer Zunahme des Ozonabbaus durch die erhöhten Aerosoloberflächen führt.

Solomon et al. [1996] berücksichtigten weitere Multiphasenreaktionen auf Sulfataerosolen, so die Hydrolyse von BrONO_2



sowie die direkte Chloraktivierung auf den Sulfataerosolen über die Reaktionen



Diese Reaktionen sind stark von dem Wassergehalt der Sulfataerosole und damit von der Temperatur abhängig. Nach Solomon et al. [1998] tragen diese Reaktionen (insbesondere bei erhöhter Aerosolbelastung) im Temperaturbereich zwischen 200 und 210 K (-73°C bis -63°C) signifikant zu dem modellierten in-situ Ozonverlust in mittleren Breiten bei.

2.3 Ozonmessungen

2.3.1 Meßgrößen für Ozon

Die Ozonkonzentration $[\text{O}_3]$ gibt die Anzahl der Ozonmoleküle pro Volumeneinheit an. Aus der Konzentration berechnet sich der Ozonpartialdruck p_{O_3} mit der Temperatur T und der allgemeinen Gaskonstante $R_a = 8,3143 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ gemäß

$$p_{\text{O}_3} = R_a \cdot T \cdot [\text{O}_3]. \quad (2-12)$$

Da sowohl die Ozonkonzentration als auch der Ozonpartialdruck in einem Luftpaket bei adiabatischen Zustandsänderungen stark veränderlich ist, wird in dieser Arbeit vorwiegend das Volumenmischungsverhältnis μ_{O_3} verwendet. Das Mischungsverhältnis ist eine dimensionslose Größe, die jedoch in der Regel mit den Einheiten ppmv (*parts per million volume*) = 10^{-6} ,

ppbv (*parts per billion volume*) = 10^{-9} und pptv (*parts per trillion volume*) = 10^{-12} benutzt wird. Sie berechnet sich aus der Konzentration bzw. dem Partialdruck über

$$\mu_{\text{O}_3} = \frac{[\text{O}_3]}{\rho_n} = \frac{p_{\text{O}_3}}{p}, \quad (2-13)$$

wobei ρ_n die Anzahldichte der Luft und p der Luftdruck ist.

Für die Biosphäre von großer Bedeutung ist die Ozonsäulendichte N_{O_3} , da sie in direktem Zusammenhang mit der UV-Belastung am Erdboden steht. Das Gesamt Ozon N_{O_3} ergibt sich aus der Konzentration oder dem Mischungsverhältnis gemäß

$$N_{\text{O}_3} = \int_0^{\infty} [\text{O}_3] dz = \int_0^{\infty} (\mu_{\text{O}_3} \cdot \rho_n) dz. \quad (2-14)$$

Dabei ist z die vertikale Koordinate. Die Ozonsäulendichte wird in Dobson-Einheiten (1 DU = $2,687 \cdot 10^{16}$ Moleküle cm^{-2}) gemessen, wobei 100 DU einer Schichtdicke des Ozons von 1 mm entspricht, wenn das Ozon auf einen Normaldruck von 1013 hPa und einer Temperatur von 15°C gebracht würde. Typische Ozonsäulendichten liegen zwischen 200 und 400 DU.

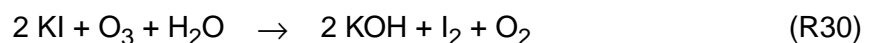
2.3.2 Funktionsweise von Ozonsonden

Die innerhalb dieser Arbeit verwendeten Ozonmeßdaten stammen von Ozonsonden. Ozonsonden werden seit Mitte der 1960er Jahre zur Messung der vertikalen Verteilung des atmosphärischen Ozons bis in Höhen über 30 km benutzt. Da sie weltweit standardmäßig an vielen meteorologischen Stationen benutzt werden und deshalb vergleichbare Messungen an einer Vielzahl von Orten liefern, eignen sie sich besonders gut für die Match Methode.

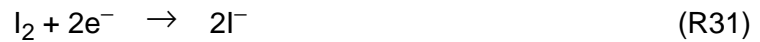
Die ECC-Sonden (*electrochemical cell*) bestehen aus einem elektrochemischen Ozonsensor, einer batteriebetriebenen Teflon-Gaspumpe und einem elektronischen Wandler (*Interface*), der den Ozonsensor an eine Radiosonde ankoppelt.

Die elektrochemische Konzentrationszelle einer Ozonsonde besteht aus zwei Platin-Elektroden, die sich in getrennten Anoden- und Kathodenkammern mit Kaliumjodidlösungen unterschiedlicher Konzentration befinden. Dabei enthält die Kathodenkammer eine 1%ige Lösung und die Anodenkammer eine gesättigte Lösung. Die beiden Kammern sind durch eine Ionenbrücke verbunden, die nur den Durchgang der Ionen, nicht aber der Flüssigkeiten ermöglicht. Die Konzentration der Elektrolytlösungen in den beiden Kammern bleibt dadurch erhalten.

Eine batteriebetriebene Teflon-Gaspumpe pumpt nun mit einem definierten Fluß Außenluft durch die Kathodenzelle. Wenn mit der Außenluft Ozon in die Meßzelle gelangt, bildet sich in der Kathodenzelle molekulares Jod:



Die Menge des entstandenen Jods wird elektrochemisch bestimmt, wobei in der Kathoden-zelle die Reaktion



und in der Anodenzelle die Reaktion



abläuft. Es fließen also pro Ozonmolekül, das in die Meßzelle gelangt ist, zwei Elektronen. Der gemessene Strom ist demnach proportional zur Ozonkonzentration, sofern ein konstanter Volumenstrom der Außenluft durch die Kathode fließt.

Die Ozonkonzentration errechnet sich nun nach

$$p_{O_3} = 4,307 \cdot 10^{-4} \cdot I \cdot T_b \cdot t \quad (2-15)$$

aus dem Partialdruck des Ozons p_{O_3} [mPa], der Stromstärke I [μ A] und der Boxtemperatur der Sonde T_b [K]. Die Größe t [s] ist die Zeit, in der 100 cm^3 Luft von der Pumpe in den Sensor gedrückt werden.

Der im Ozonsensor gemessene Strom wird durch das Interface an die Radiosonde gegeben. Von der Radiosonde werden zusätzlich die Parameter Druck und Temperatur, sowie die Windrichtung und -stärke gemessen, die gemeinsam mit den Ozondaten an die Bodenstation übertragen werden. Außerdem besitzt die Radiosonde einen Feuchtesensor, der jedoch in der Stratosphäre keine verlässlichen Werte mehr liefert.

Die Genauigkeit der Ozonmessung der ECC-Sonden in der mittleren Stratosphäre, also im Bereich des Ozonmaximums, beträgt etwa $\pm 5\%$ [Smit et al., 1998].

2.3.3 Das Starten einer Ozonsonde

Die ECC Sonden werden an mit Helium (an einigen Stationen auch mit Wasserstoff) gefüllten Latexballonen gestartet und steigen dann mit einer Geschwindigkeit von typischerweise 5 m/s bis in die Stratosphäre auf, wo der Ballon schließlich platzt. Dabei können Höhen von 30 km, im Einzelfall bis zu 35 km erreicht werden.

Die Vorbereitung einer Sonde zum Start erfolgt in einer dreistufigen Prozedur.

- Eine Woche bis drei Tage vor dem geplanten Sondenstart werden die Kathoden- und die Anodenzelle mit der jeweiligen Lösung befüllt.
- Einige Stunden vor dem geplanten Start werden die Lösungen erneuert, und die Charakteristiken des Ozonsensors, der Pumpe und des Interfaces bestimmt.

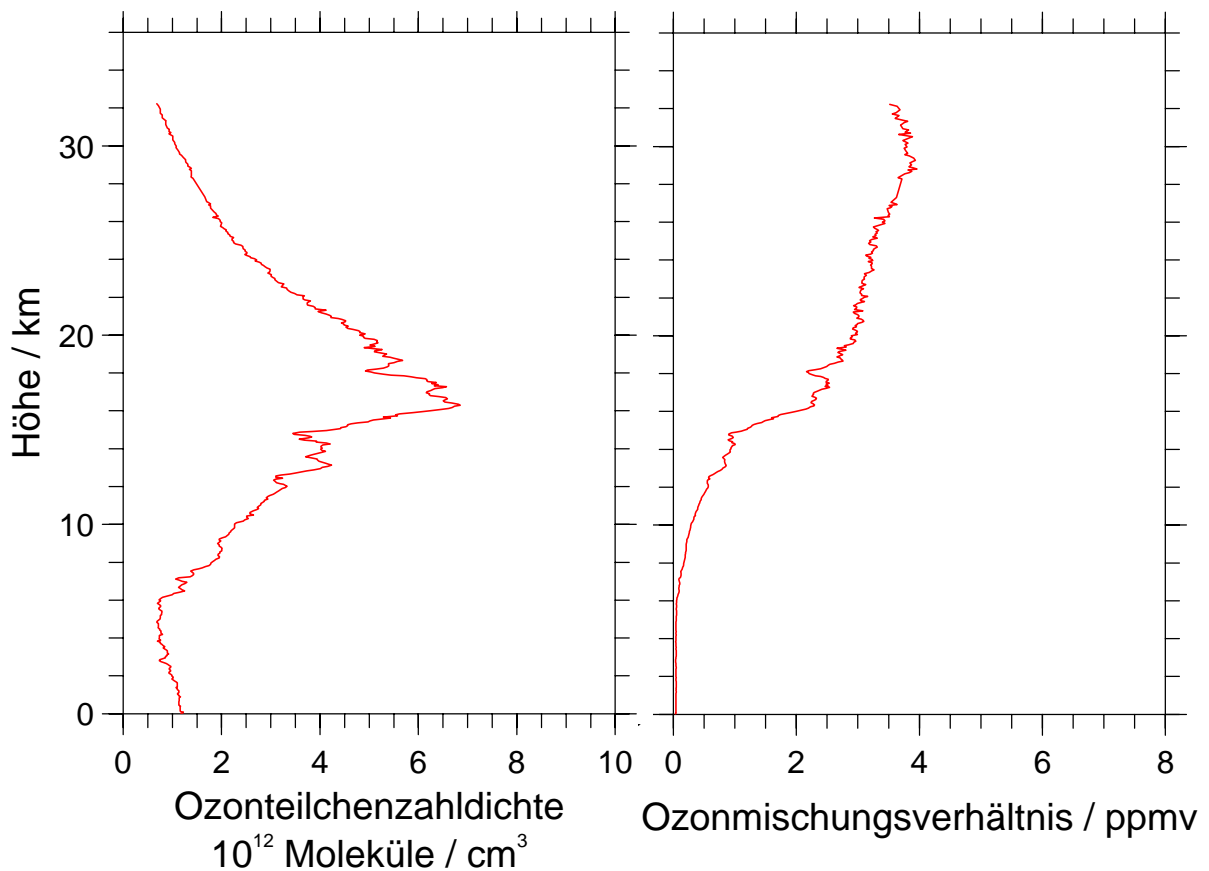


Abbildung 2.5: Ozonmeßdaten einer Sonde, die am 24. Januar 1998 von Ny-Ålesund aus gestartet wurde. Auf der linken Seite ist das Profil der Ozonkonzentration aufgetragen, auf der rechten Seite das Profil des Ozonmischungsverhältnisses für dieselbe Sondierung.

- Unmittelbar vor dem Sondenstart wird die Ozonsonde montiert und mit dem heliumgefüllten Latexballon verbunden. Diese letzte Startvorbereitung benötigt noch einen Zeitaufwand von etwa anderthalb Stunden.

Während des Aufstieges führt der Ozonsensor im Abstand von 0,1 s Messungen aus, die an der Bodenstation in der Regel über 10 s gemittelt werden. Die vertikale Auflösung der Ozonsondenmessungen beträgt unter Berücksichtigung der Ansprechzeit des Ozonsensors auf Änderungen der Ozonkonzentration der Außenluft, die etwa 30 s beträgt [Komhyr und Harris, 1971], und einer Aufstiegs geschwindigkeit von etwa 5 m/s etwa 150 m.

In Abbildung 2.5 sind die Meßdaten einer Sonde zu sehen, die am 24. Januar 1998 in Ny-Ålesund gestartet wurde. Das linke Diagramm zeigt die Ozonkonzentration gegenüber der Höhe, wobei das typische Maximum zwischen 16 und 18 km Höhe deutlich zu sehen ist. Im rechten Diagramm ist das Ozonmischungsverhältnis aufgetragen. Zwischen 10 und 16 km steigt das Ozonmischungsverhältnis stark an. Oberhalb von 16 km ist nur noch ein schwacher Anstieg des Mischungsverhältnisses zu sehen.