

Abb. 1 Die junge Erde war ein „roter Planet“, wie in dieser künstlerischen Darstellung gezeigt (Grafik: NASA/GSFC/F. Reddy).

H₂O unter extremen planetarischen Bedingungen

Wasser in der Erde und in kosmischen Eiswelten

THOMAS LOERTING | HANNS-PETER LIERMANN

Welche Rolle Wasser in der Dynamik des Inneren von Erde und Planeten sowie in vielen astrophysikalischen Prozessen spielt, ist noch weitgehend unklar. Dies liegt hauptsächlich an der Unzugänglichkeit solcher Orte. Daher kommt Laborexperimenten, die extreme Bedingungen im Inneren von Planeten und im Weltall zugänglich machen, eine hohe Bedeutung zu. In Kombination mit modernen Methoden zur Aufklärung der Struktur und Dynamik erlauben diese Methoden, Befunde aus der Ferne zu treffen.

This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited and is not used for commercial purposes.

Wasser ist einer der wichtigsten Stoffe auf der Oberfläche der Erde. Es hat Leben, wie wir es heute kennen, überhaupt erst möglich gemacht. Allerdings war das nicht immer so, denn die Erde hat sich erst nach Jahrmillionen zum „blauen Planeten“ im Sonnensystem entwickelt. Nach der Akkretion des Sonnensystems war die Erde ein sehr ungemütlicher Ort (Abbildung 1), mit Vulkanen und Magmaseen an der Oberfläche, wobei auch das Erdinnere zum Teil flüssig war. Welche dynamischen Vorgänge dabei dort abliefen, lässt sich heute schwer nachvollziehen. Auch wird nach wie vor diskutiert, wann und wie flüssiges Wasser an die Oberfläche gelangte, ob durch Asteroiden- oder Kometeneinschläge [1] oder Aufnahme während der Akkretion [2].

Allerdings wissen wir von sehr alten Gesteinsüberresten, dass etwa vor 3,8 Milliarden Jahren Wasser auf der

Oberfläche vorhanden sein musste [3]. Zusätzlich zeigen neueste Studien, dass die Plattentektonik schon vor mindestens 3,2 Milliarden Jahren aktiv gewesen sein muss, was letztendlich zur Entstehung von Subduktionszonen führte [4]. Subduktion, das Absinken der Erdkruste ins Erdinnere (Abbildung 2), spielt seitdem eine wichtige Rolle in den dynamischen Prozessen in der Erde und ist sehr eng mit dem Wasserkreislauf im Erdinneren verbunden. Denn durch das Abtauchen der Kruste wird in Mineralen eingelagertes H_2O von der Oberfläche nach unten transportiert. Die Frage ist nun, was mit dem eingebauten H_2O passiert, das in der Erde verschwindet.

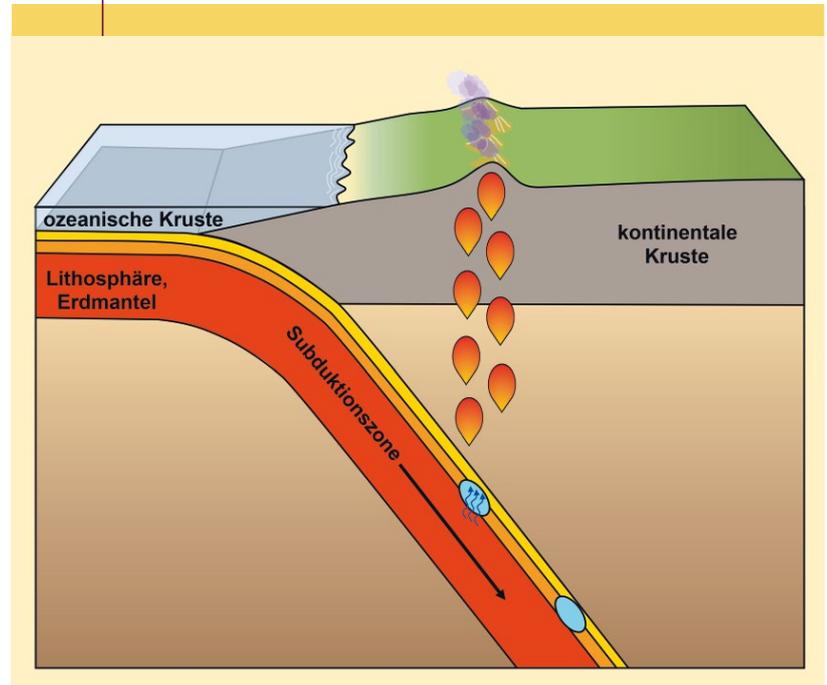
Leider können wir nur sehr schwer ins Erdinnere blicken. Selbst die derzeit tiefste Bohrung von 12 km kratzt gerade einmal am äußersten Rand unseres Planeten, der Erdkruste. Außerdem gelangen nur sehr wenige Proben vom Erdmantel in einer Tiefe von 70–2900 km oder vom Erdkern, der 2900–6371 km Tiefe umfasst, an die Oberfläche. Daher erforscht die Geophysik experimentell im Labor die Prozesse im Erdinneren und auf anderen Planeten, und das schon seit fast einem Jahrhundert. Dies erfolgt durch das Nachahmen der Druck- und Temperaturbedingungen mit Hilfe von verschiedenen Pressen. Sie müssen dabei gewaltige Drücke und Temperaturen erzeugen; im untersten Erdkern herrschen ein Gesteinsdruck von etwa 340 Gigapascal (GPa) und Temperaturen von 5000–6000 °C. Zum Vergleich: Am Boden des Marianengrabs in etwa 11 000 m Meerestiefe erreicht der Druck etwa 0,1 GPa, und unter Normaldruck siedet Eisen bei 3000 °C. Um also den Wasserkreislauf in der Erde besser zu verstehen, beschäftigt sich unser Forschungsbereich im Center for Molecular Water Science (CMWS, s. Zusatztext zum Download, Näheres unter „Literatur“) am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg explizit mit der Erforschung von wasserhaltigen Mineralphasen, insbesondere durch Studium der physikalischen Eigenschaften unter Bedingungen des Erdinneren.

Experimentalsonden

Wie also lassen sich die physikalischen Eigenschaften der Mineralphasen unter Druck und Temperatur im Erdinneren untersuchen? Und welche Rückschlüsse können wir dadurch auf die Dynamik der Erde gewinnen? Dazu erzeugen wir den nötigen Druck und die erforderliche Temperatur entweder in einer „Large-Volume-Presse“ (Abbildung 3) oder in einer Diamantstempelzelle (Abbildung 4) (siehe „Die Große und die Kleine“ auf S. 118). Beide Pressen beruhen auf demselben Prinzip: Durch das Verkleinern einer großen Druckfläche in der Presse wird der Druck, der auf der Probe anliegt, um ein Vielfaches verstärkt. Hohe Temperaturen können zusätzlich durch Widerstandsheizer erzeugt werden, die um die Probe gewickelt sind (Abbildung 5), oder aber durch einen Infrarotlaser, der die Probe direkt bestrahlt. Letzteres ist allerdings nur bei der Diamantstempelzelle möglich.

Ganz allgemein sind Diamantstempelzellen ideal für *In-situ*-Untersuchungen unter den extremsten Bedingungen.

ABB. 2 | SUBDUKTIONSZONE



Schematischer Querschnitt durch die Erde im Bereich einer Subduktionszone.

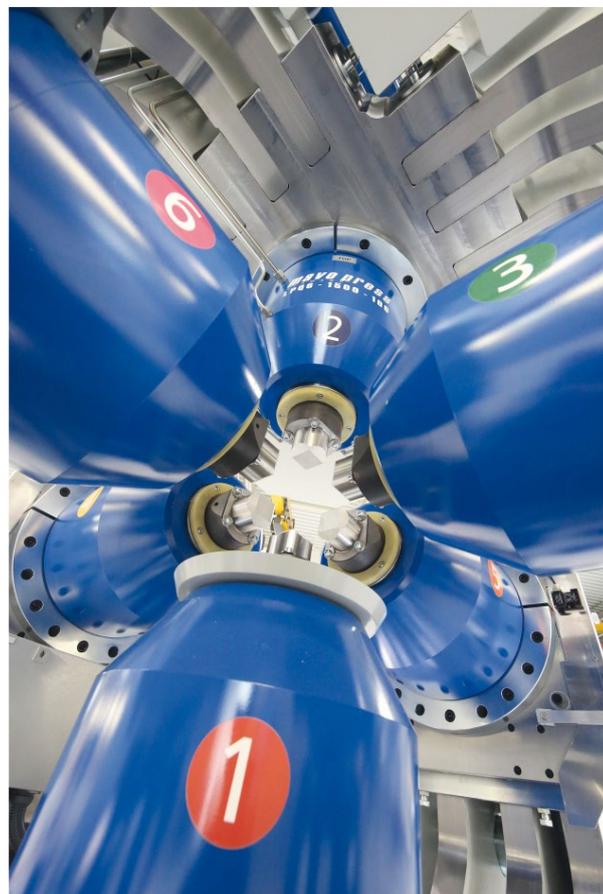


Abb. 3 Die große Large-Volume-Presse an der Röntgenquelle PETRA III in Hamburg.

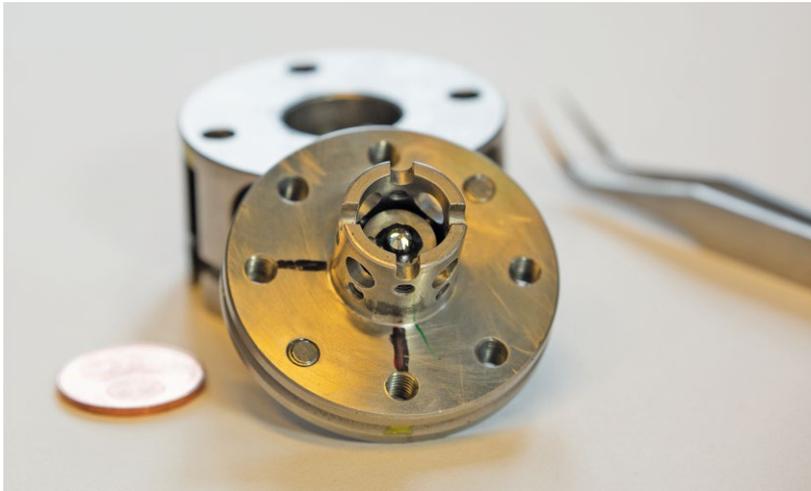


Abb. 4 Diamantstempelzelle, wie sie an der Röntgenquelle PETRA III eingesetzt wird.

Das beruht zum einen auf der Tatsache, dass Diamant das härteste natürliche Material ist. Dadurch ist er ideal geeignet, um sehr hohen Druck im Zwischenraum zweier „abgeschnittener“ Diamanten im Brillantschliff zu erzeugen. Zum anderen sind Diamanten transparent für Röntgen- und La-

serlicht – die Voraussetzung für das Heizen mit Infrarotlasern und die Untersuchung mit Röntgenstrukturanalyse. Das ermöglicht es, Druck- und Temperaturbedingungen im Erdkern und im Inneren anderer, noch größerer Planeten zu erreichen.

Nimmt man nun wasserhaltige Mineralien, die sich an der Erdoberfläche gebildet haben, etwa sogenannte Amphibole, die am Mittelatlantischen Rücken durch die Reaktion von Magma mit Meereswasser entstehen, presst und heizt sie in einer Diamantstempelzelle, so kann man den Transport dieses Minerals in einer Subduktionszone simulieren. Dabei verändern sich zunächst nur die physikalischen Eigenschaften, insbesondere die Dichte mit Druck und Temperatur. Sobald aber die Kräfte zwischen den Molekülen der Mineralphase dem äußeren Druck nicht mehr standhalten, kommt es zu einer Änderung der Kristallstruktur, einem sogenannten polymorphen Phasenübergang. Beides lässt sich durch Röntgenstrukturanalyse bestimmen.

Am DESY betreibt die Helmholtz-Gemeinschaft den Elektronenspeicherring PETRA III, der hochenergetische Röntgenstrahlen unter anderem zur Kristallstrukturanalyse erzeugt. Da die wasserhaltigen Mineralphasen bei hohem Druck sehr klein sind, gibt es bei PETRA III zwei Messstrecken, die zur Kristallstrukturanalyse in der Large-Volume-Presse und der Diamantstempelzelle entwickelt wurden. Zu diesem Zweck steht ein mikrometerfeiner Röntgenstrahl bereit, mit dem die Proben in der Druckzelle untersucht werden können, um die Dichte der Phase und die Kristallstruktur zu bestimmen.

DIE GROSSE UND DIE KLEINE

Zum Erreichen von Druck- und Temperaturbedingungen, die dem Inneren von Planeten entsprechen, werden heute verschiedenartige Hochdruckpressen verwendet – hauptsächlich sogenannte Large-Volume-Pressen (LVP) und Diamantstempelzellen. Diese ermöglichen es, die Probe an Röntgenstrahlungsquellen mit einem hochenergetischen Röntgenstrahl zu beleuchten, um Beugung an den kristallinen Mineralphasen durchzuführen. Das Prinzip der Druckerzeugung durch Flächenreduzierung entspricht einfach dem Gesetz $Druck = Kraft/Fläche$.

Wenn man also Kraft auf eine große Fläche ausübt und diese auf eine viel kleinere Fläche überträgt, erhöht sich der Druck aus rein geometrischen Gründen ganz erheblich. Bei der LVP an der Röntgenquelle PETRA III drücken sechs Rampen auf einen Satz Wolframkarbid-Würfel, die in einem Quadrat angeordnet sind. Die inneren Ecken der Würfel sind abgeschnitten und bilden einen oktaederförmigen Hohlraum, in dem sich die Probenzelle befindet. Die Gewichtskraft von mehreren Tonnen auf die sechs Stempel wird von von $20 \times 20 \text{ cm}^2$ auf $4 \times 4 \text{ mm}^2$ reduziert,

was Drücke von bis zu 40 GPa erzeugt. Noch höhere Drücke können durch kleinere oktaederförmige Hohlräume und die Anwendung von Würfeln aus gesintertem Diamantpulver erreicht werden. Der Rekord liegt hier bei etwa 100 GPa.

Im Unterschied zur LVP ist der Probenraum bei der Diamantstempelzelle erheblich kleiner. Hier wird die Kraft nicht durch Rampen erzeugt, sondern durch vier Schrauben oder eine Membran, die sich auf der Rückseite der Zelle befindet. Die Kraft der Schrauben oder Membran drückt die beiden Hälften der Diamantstempelzelle zusammen und wird von einer Fläche von $(48 \text{ mm}/2)^2 \cdot \pi \approx 1810 \text{ mm}^2$ auf zum Beispiel $(0,03 \text{ mm}/2)^2 \cdot \pi \approx 7 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ übertragen. Dadurch kann man einen Druck von 400 GPa (4 Mbar) erzeugen.

Eine doppelstufige Variante der konventionellen Diamantstempelzellen erreicht gar 1000 GPa, indem ein sehr kleiner Diamant auf einem größeren Diamanten positioniert ist. Das macht den Druckbereich von 700–800 GPa im Inneren sehr großer Planeten zugänglich, wie Neptun oder Uranus.

Wasser, Vulkane und Erdbeben

Durch die Kristallstrukturanalyse weiß die Geophysik seit mehreren Jahrzehnten, dass sich wasserhaltige Mineralphasen, wie eben Amphibole, in Subduktionszonen umwandeln. Zum einen können sich neue wasserhaltige Phasen bilden, die zu höheren Drücken stabil sind, etwa sogenannte Superkaoline [5], zum anderen können wasserfreie Minerale entstehen. Besonders im letzteren Fall stellt sich die Frage, was mit dem freiwerdenden H_2O passiert. Durch weitere Untersuchungen in den Pressen wissen wir, dass Hochdruck-Flüssigkeiten entstehen, die aus der Subduktionszone in den darüberliegenden Erdmantel aufsteigen. Treffen die Flüssigkeiten auf den sehr viel heißeren Erdmantel, kommt es durch das Wasser zu einer Senkung der Schmelztemperatur des Mantelgesteins und somit zur Bildung von Magmen.

Solche Magmen haben eine geringere Dichte als das umgebende Mantelgestein und fließen über Jahrtausende an die Oberfläche, wo sie gewaltige Vulkane erzeugen. Diese Vulkane liegen zum Beispiel auf dem pazifischen Feuerberg, an den Subduktionszonen am Rand des pazifischen Beckens (Abbildung 6) [6]. Gleichzeitig kann der Entwässerungsprozess selbst zur Entstehung von Erdbeben beitragen. Studien in der Large-Volume-Presse zeigen, dass es in einem Gefüge aus dem Mineral Serpentin (Antigorit) durch dessen Entwässerung zum Aufbau von Spannungen zwi-

sehen den Kristallkörnern kommen kann, die bei einer plötzlichen Entlastung, potenziell unterstützt durch das frei gewordene Wasser, zur Entstehung von kleinen „Erdbeben“ führt [7]. Solche Untersuchungen helfen, den Ursprung von Erdbeben in den mittleren Tiefen der Subduktionszone besser zu verstehen und vorherzusagen.

Freies Wasser im Erdinneren

Dass es freies H_2O in der Erde gibt, belegen Studien von Einschlüssen in Diamanten, die aus dem Erdinneren durch Magmen schnell an die Oberfläche transportiert wurden. Die starke Struktur des Diamanten fungiert dabei als ein Druckbehälter, der Mineralphasen einschließen kann und sie metastabil bis an die Erdoberfläche transportiert.

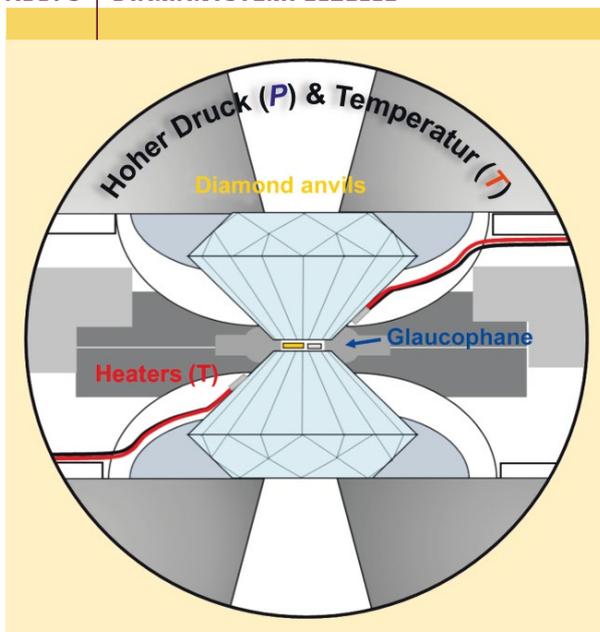
Eine Mineralphase, die identifiziert wurde, ist reines H_2O -Eis [8]. Dabei handelt es sich nicht um das allseits beliebte Eis, das wir im Sommer schlecken, sondern um Hochdruckformen von Eis. Das „gewöhnliche“ hexagonale Eis (Eis I_h) sowie mehrere verschiedene Hochdruckformen sind im Phasendiagramm in Abbildung 7 gezeigt. Diese Eisformen sind mit römischen Ziffern bezeichnet und viel dichter als das normale Eis I_h (siehe „Verwandlungskünstler Eis“ auf S. 120). In einem Gedankenexperiment würde Hochdruckeis im Wasserglas zu Boden sinken, während gewöhnliche Eiskwürfel oben schwimmen – eine der vielen Anomalien des Wassers. Dieses Gedankenexperiment lässt sich jedoch nicht in die Tat umsetzen, weil diese Hochdruckformen nur unter hohem Druck oder bei Atmos-

phärendruck bei sehr tiefen Temperaturen weit unter null Grad Celsius stabil sind.

Dennoch wurden zwei Hochdruck-Eisformen an der Erdoberfläche bei Raumtemperatur gefunden, eben als Einschlüsse in Diamanten. Darin bleibt das Eis auch an der Erdoberfläche unter hohem Druck erhalten. Unter sehr hohem Druck steigt der Schmelzpunkt von Eis sehr stark (Abbildung 7) und kann gar mehrere tausend Grad Celsius erreichen. Konkret in den Diamanten gefunden wurden Eis VI [8] und Eis VII [9]. Flüssiges, heißes Wasser wird dabei in der Erdkruste oder im oberen Mantel in Diamanten eingeschlossen. Am Weg nach oben zur Oberfläche sinkt dann die Temperatur, und unterhalb von etwa 80°C kristallisiert das Wasser im Diamanten zu Eis VI (siehe „Verwandlungskünstler Eis“).

Eis VII hingegen entsteht in größerer Tiefe in der Asthenosphäre, die in einer Tiefe ab 60 bis 210 km beginnt. Während die Lithosphäre eine reine Gesteinsschicht ist, liegen in der Asthenosphäre zusätzlich 1–2% geschmolzenes Material vor. Das flüssige Wasser in der Asthenosphäre kann schon bei Temperaturen von 1500°C kristallisieren. Konkret entsteht das Eis VII in einer Tiefe von 600–800 km bei Drücken rund um 20 GPa in kalten Subduktionszonen [9]. In wärmeren Zonen hingegen liegt statt Eis VII die flüssige Hochdruckphase von H_2O vor. In kalten Subduktionszonen kann das Frieren des flüssigen Wassers zu Eis VII sogar die Schmierung zwischen den Platten verändern [10], wodurch Beben häufiger werden [9].

ABB. 5 | DIAMANTSTEMPELZELLE



Das Innere einer widerstandsgeheizten Diamantstempelzelle. Die Stempel (hellblau) drücken auf die Probe (gelb), und ein Widerstandsheizter aus Graphit (grau) erhitzt die Diamanten und die Probe. Die Diamanten sind sehr klein, an der Basis 3,5 mm und an der abgeflachten Spitze je nach gewünschtem Druck 0,5 bis mitunter zu 0,03 mm breit.



Abb. 6 Vulkanausbruch des Pinatubo auf den Philippinen am 12. Juni 1991 (Quelle: USGS).

Aus diesem Grund wurden Eis VI und Eis VII kürzlich von der Internationalen Mineralogischen Vereinigung IMA zu Mineralen erklärt. Dies ist eine besondere Auszeichnung, weil nur Kristallphasen, die an der Oberfläche der Erde auftauchen, als Minerale bezeichnet werden dürfen.

Eismonde

Auf der Erde üben die dicksten Eisschilde und die tiefsten Gletscher nicht genügend Druck aus, um zu einer Hochdruck-Eisform zu gelangen. Dafür sind mindestens etwa 0,2 GPa (Abbildung 7) notwendig, was einer Eisdicke von

wenigstens 20 000 m entspricht. Solche Druckverhältnisse werden hingegen auf einigen der mehr als 20 bekannten Eismonden von Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun und der transneptunischen Zwergplaneten Pluto und Haumea erreicht.

Manche dieser Eismäntel sind gar mehrere hundert Kilometer dick, etwa jene des galileischen Jupitermondes Ganymed (Abbildung 8). Trotz der sehr geringen Fallbeschleunigung von etwa 1/7 der Erdbeschleunigung herrschen in der Tiefe des Eismantels von Ganymed noch immer Drücke im Bereich von 1,5 bis 2,0 GPa. An der Oberfläche aller Eis-

VERWANDLUNGSKÜNSTLER EIS

Das Netzwerk an Wasserstoffbrücken in Wasser ist einzigartig. Ein einzelnes Molekül besteht aus nur drei Atomen, kann aber trotzdem vier Wasserstoffbrücken, zwei als Donor und zwei als Akzeptor, aufbauen. Versucht man nun damit ein Netzwerk zu knüpfen, in dem jedes Wassermolekül tetraedisch von vier anderen Wassermolekülen umgeben ist, so stellt man sehr schnell fest, dass es eine Vielzahl von Möglichkeiten gibt.

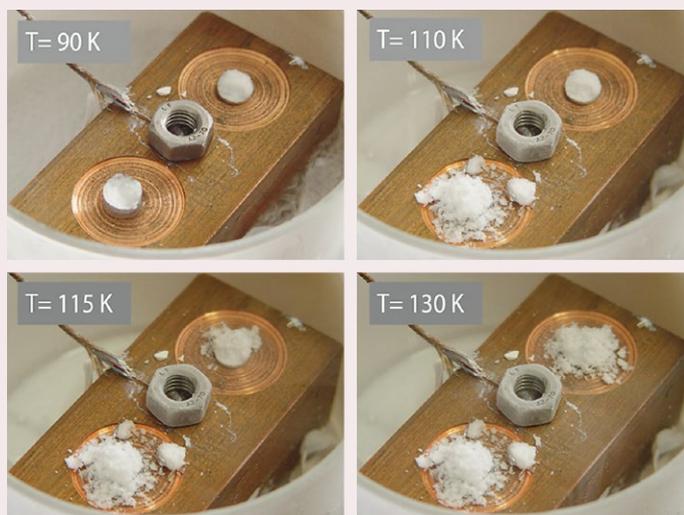
Man kann einige sehr offene Netzwerke aufbauen, die sehr viele Hohlräume haben. Diese entsprechen den Niederdruckformen von Eis, etwa Eis XVI und Eis XVII, die erst vor wenigen Jahren entdeckt wurden. Hier bilden die Wassermoleküle Käfige, die groß genug sind, um Moleküle mit mehreren Atomen einzusperren. Die bekannteste Niederdruckform ist hexagonales Eis (Eis I_h), in dem die Hohlräume viel kleiner sind, sodass höchstens Wasserstoff- oder Heliumatome darin Platz finden können. Nichtsdestotrotz sind die Hohlräume groß genug, um dafür zu sorgen, dass Eiskwürfel (und Eisberge) an der Wasseroberfläche schwimmen.

Während von Eis XI, XVI und XVII kein natürliches Vorkommen bekannt ist, ist Eis I_h weit verbreitet – vom Gefrierfach bis zum Gletscher auf der Erde und auf vielen Plätzen im Weltall. Kubisches Eis (Eis I_c) könnte unter bestimmten meteorologischen Bedingungen in seltenen Fällen in Eiswolken vorkommen. Schon vor knapp 300 Jahren hat der Jesuitenpriester Christoph Scheiner aufgrund von geometrischen Überlegungen und seinen Beobachtungen von Halos um den Mond auf diese Möglichkeit hingewiesen.

Neben diesen Niederdruckformen kann man auch Formen aufbauen, die bis zu 50 % dichter sind. Um solche Hochdruckformen zu kreieren, ist es notwendig, die eine oder andere Bindung mit einiger Kraft zu deformieren. Dabei kann man Bindungen einfach nur verbiegen, durch Ringe durchzwängen oder gar zwei Netzwerke ineinanderschachteln. Ersteres führt zu Eis II oder Eis III, letzteres zu Eis VI oder Eis VII, die im Erdinneren unter hohem Druck entstehen.

Eis VI kristallisiert im tetragonalen Kristallsystem und entsteht nur bei Drücken zwischen 0,6 und 2,1 GPa (Abbildung 7). Solche Drücke kommen in der Erdkruste und im oberen Erdmantel in Tiefen bis zu 100 km vor. Dort erreichen die Temperaturen allerdings bis zu 1100 °C, sodass Eis VI längst geschmolzen wäre. Erst bei Temperaturen unterhalb von etwa 80 °C kann Eis VI bestehen – siehe die rote Schmelzlinie in Abbildung 7. Eis VII hingegen kristallisiert im kubischen Kristallsystem und entsteht bei Drücken ab 2,1 bis etwa 70 GPa (Abbildung 7). Es kann auch unter sehr heißen Bedingungen im oberen Erdmantel als gefrorener Festkörper existieren. Es schmilzt bei 2,1 GPa und 82 °C, bei 20 GPa, was einer Tiefe von etwa 700 km entspricht, bei circa 700 °C und bei 70 GPa bei etwa 1500 °C.

Auch bei Umgebungsdruck verhalten sich verschiedene Hochdruckphasen unterschiedlich. Alle Hochdruckphasen wandeln sich letztlich beim Aufwärmen in das gewöhnliche hexagonale Eis um. Das geschieht



Popcorn-Effekt beim Aufwärmen zweier verschiedener Hochdruckphasen (links und rechts) des Wassers.

unter sehr großer Dichteänderung fast explosionsartig – teilweise ändert sich die Dichte dabei um 50 %. Die Abbildung zeigt zwei verschiedene Hochdruckphasen, die von Flüssigstickstofftemperatur langsam aufgewärmt werden. Die eine Phase (links) zeigt diesen Popcorn-Effekt beim Aufwärmen schon bei 110 K, die andere (rechts) erst bei 130 K.

Insgesamt sind derzeit 20 verschiedene Kristallstrukturen bekannt, von Eis I bis Eis XIX – wobei Eis I in kubisches (I_c) und hexagonales (I_h) unterteilt wird. Als Mineralien an der Erdoberfläche wurden Eis I_h, Eis VI [8] und Eis VII [9] gefunden. Eis XIX wurde erst kürzlich durch Laborexperimente entdeckt [19, 20]. Mithilfe von Neutronenbeugung konnte die Kristallstruktur im Jahr 2021 gelöst werden, zeitgleich durch die Tokioter Arbeitsgruppe um Hiroyuki Kagi [19] und die Innsbrucker Arbeitsgruppe um Thomas Loerting [20]. Beide Teams sind zur gleichen, sehr kompliziert aufgebauten Struktur gelangt, obwohl die japanische Gruppe Eis XIX unter Hochdruckbedingungen gemessen hat, während die österreichische Gruppe Eis XIX unter sehr kalten Bedingungen bei Atmosphärendruck vermessen hat. Entscheidend für den Erfolg dieser Methode ist die Herstellung von Eis XIX in deuterierter Form, da nur Deuteriumatome Neutronen ausreichend gut streuen, um die Positionen der leichten Atome im Kristall exakt zu bestimmen.

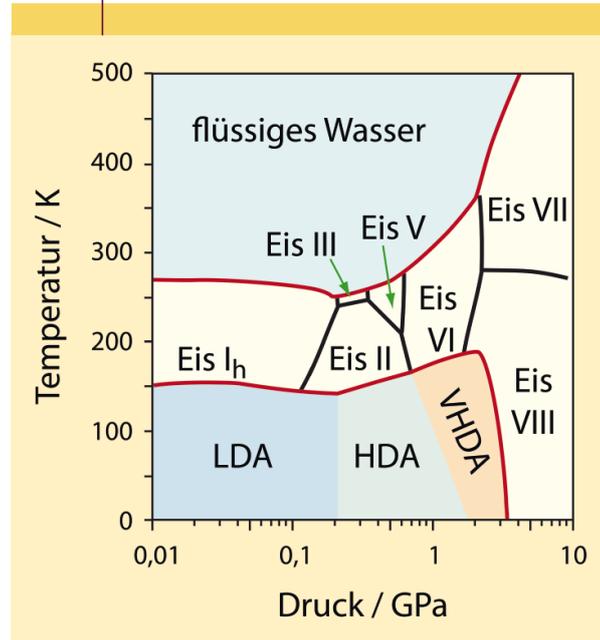
monde liegt bei vernachlässigbarem Atmosphärendruck hexagonales Eis vor, so wie auf der Erde, allerdings meist bei sehr tiefen Temperaturen, im Bereich von -120 bis -200 °C. Im Mantel der Eismonde steigen Druck und Temperatur, sodass nach und nach die Bedingungen für die Hochdruckformen Eis III, Eis V und Eis VI (Abbildung 7 und „Verwandlungskünstler Eis“) entstehen. Bei Ganymed vermutet man daher eine Zwiebeln-Schalen-Struktur aus Eis (Abbildung 8).

Um diese innere Struktur von Eismonden und Planeten besser zu verstehen, ist es sehr wichtig, die Eisformen auch im Labor zu charakterisieren, etwa die Dichte, die thermischen Eigenschaften, die plastischen Eigenschaften oder die Härte. Die Dichte kann kristallographisch oder durch Kryoflotation bestimmt werden [11]. Letztere Methode beruht darauf, dass Eisphasen in flüssigem Stickstoff untergehen, auf flüssigem Argon jedoch aufschwimmen. Mischt man diese beiden Kryoflüssigkeiten im richtigen Verhältnis, so kommt die Eisphase in Schwebelage. Nach dem Prinzip von Archimedes entspricht dann die Dichte der Flüssigkeit genau der Dichte vom Eis. Basierend auf dem Vergleich der Labordaten mit den Beobachtungen des Rotationsverhaltens des Mondes lassen sich damit Modelle aufstellen [12]. Diese Modelle deuten darauf hin, dass die Eismonde extrem gut differenziert sind, das heißt, dass die Gesteinsschichten im tiefen Mantel und die Eisschichten im oberen Mantel fast perfekt voneinander getrennt sind (Abbildung 8).

Während Salze, Alkohole oder etwa Ammoniak in flüssigem Wasser sehr gut löslich sind, sind diese in allen Eisformen praktisch unlöslich. Die Ausnahme ist Eis VII, in dem sich ab $3,5$ GPa eine ammoniakhaltige Phase bildet. Dies führt dazu, dass die unlöslichen Komponenten sich vom Eis separieren und in gefrierkonzentrierter, weiterhin flüssiger Form vorliegen. Salzhaltige Bereiche können daher ungefroren bleiben und im Inneren der Eismonde Ozeane bilden. Bei Ganymed wird etwa diskutiert, dass Magnesiumsulfat ($MgSO_4$) solch einen Ozean entstehen lässt. Je nach Salzgehalt kann es dann zu einer Situation kommen, in der zwischen zwei Eisschichten, zum Beispiel zwischen der Eis-I- und Eis-V-Schicht, ein Ozean entsteht, dessen Salzgehalt mit der Tiefe steigt.

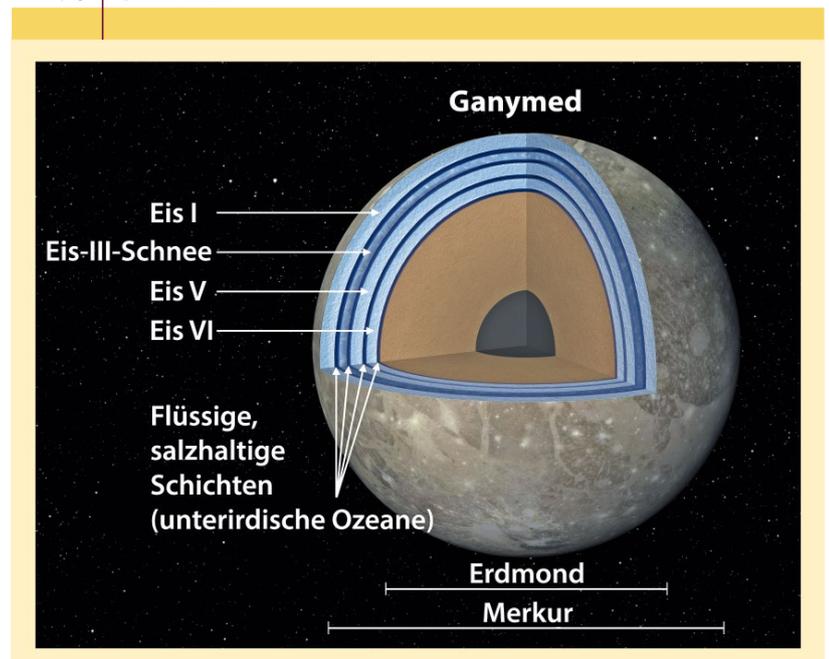
Alternativ kann es auch nur einen einzigen dicken Ozean unter der Oberfläche geben, der sich möglicherweise auch während der Evolution des Mondes verändert hat. Für Ganymed wird das besondere Phänomen diskutiert, dass in kalten Teilen des salzigen Ozeans reines Eis III kristallisiert. Aufgrund der geringeren Dichte von Eis III verglichen mit der Salzlösung in der Tiefe steigen die kleinen Eis-III-Kristalle dann nach oben – es schneit quasi aufwärts, und eine Eis-III-Schneeschicht sammelt sich (Abbildung 8). Der unterste, sehr salzhaltige Ozean, der direkt auf dem Gestein aufliegt, könnte gar die Voraussetzung für die Entwicklung von Leben aufweisen – auch wenn wir dies von der Erde aus nicht überprüfen können, ist es ein interessanter Gedanke.

ABB. 7 | PHASENDIAGRAMM VON EIS



Phasendiagramm von H_2O bis zu 10 GPa, unter Berücksichtigung von metastabilen Formen von amorphem Eis. LDA: Low-, HDA: High-, VHDA: Very High-Density Amorphous Ice.

ABB. 8 | GANYMED

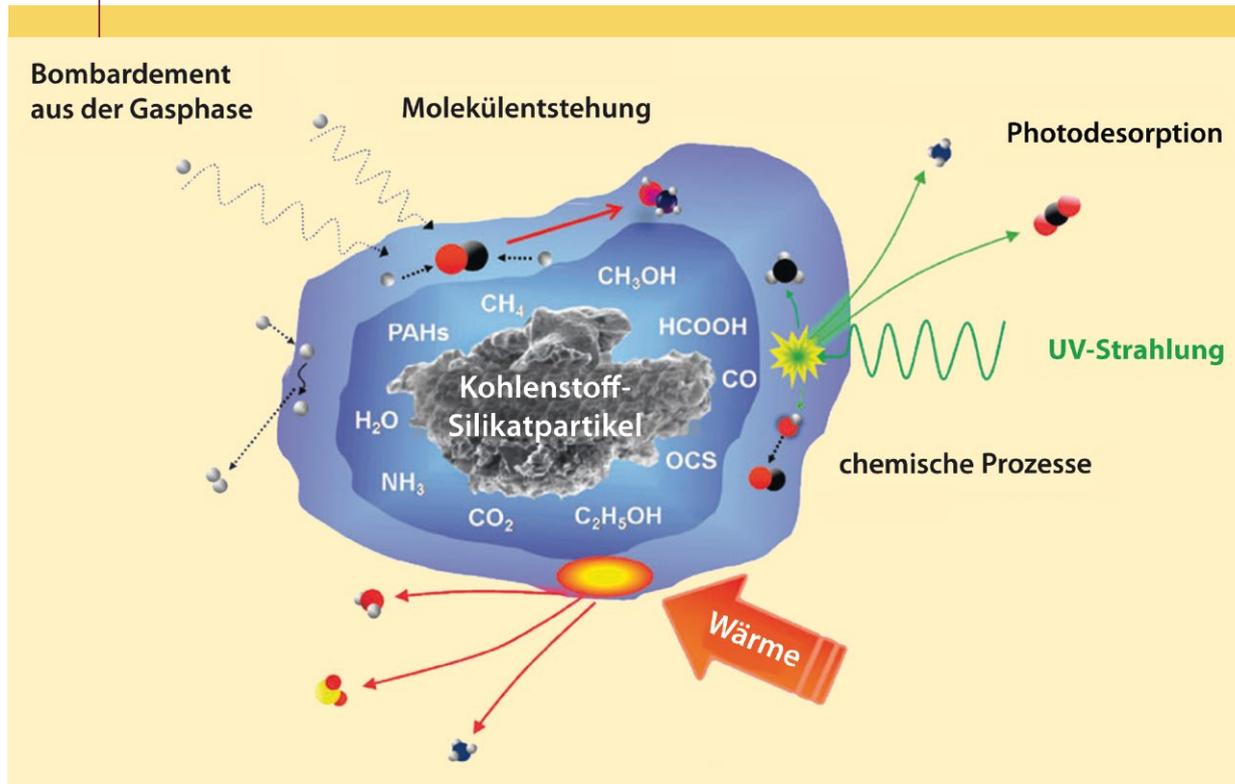


Vermuteter innerer Aufbau des Jupitermonds Ganymed, der einen Durchmesser von circa 5200 km hat (Grafik: NASA/JPL-Caltech).

Eisriesen

Auch im Inneren von Gasriesen, wie von Uranus oder Neptun, kommen Hochdruckformen von Eis vor, bei ultrahohem Druck im Kern. Diese Planeten werden daher

ABB. 9 | INTERSTELLARES STAUBKORN



Modell eines interstellaren Staubkorns, eingehüllt in einer Schicht aus amorphem Eis (nach [17]).

auch als Eisriesen bezeichnet. Sie bestehen zu großen Teilen aus Mischungen von Wasser mit Ammoniak und Methan. Dabei liegt das Wasser aufgrund der hohen Temperaturen und Drücke im Mantel meist als Fluid vor – als überkritisches Fluid. Überkritisches Wasser benötigt mindestens 374 °C und 221 bar , hat dann aber erstaunliche Eigenschaften. Zum Beispiel vermag es Fette zu lösen oder Metalle anzugreifen, löst aber keine Salze mehr. In größeren Tiefen wird der Druck dann so groß, dass aus flüssigem Methan womöglich Diamanten fallen. Aus dem überkritischen Wasser werden dann Ultrahochdruckphasen von Eis, wie Eis X.

Diese Eisformen zeichnen sich durch einen extrem hohen Schmelzpunkt aus, der mehrere Tausend Grad hoch werden kann. Zum Teil werden diese Eisformen auch sehr metallähnlich und könnten womöglich eine Rolle für das Magnetfeld der Eisriesen spielen. Eis X ist schon seit Jahrzehnten bekannt und besteht im Gegensatz zu den anderen Eisphasen nicht mehr aus verbrückten H_2O -Molekülen, sondern aus O- und H-Atomen im Verhältnis 1:2 – ein atomarer Kristall. Hinweise für eine superionische Eisform, Eis XVIII, wurden erst kürzlich im Labor entdeckt [14]. In einem superionischen Eis bewegen sich Wasserstoffatome völlig frei im Gitter der O-Atome – ähnlich wie in einem Metall die Elektronen als frei bewegliche Ladungsträger fungieren. Die H-Atome in Eis XVIII sind daher nicht mehr fest an einzelne O-Atome gebunden.

Um die Rolle der kristallinen Eise im Erdinneren und in Eisplaneten besser zu verstehen und zu modellieren, braucht man wieder Informationen über die physikalischen Eigenschaften, wie Dichte und die Kristallstrukturen von verschiedenen H_2O -Eispolymorphen. Die Forschung am CMWS befasst sich deshalb auch mit der Bestimmung von Zustandsgleichungen. Darunter versteht man, wie sich die physikalischen Eigenschaften einer kristallinen oder amorphen Substanz ändern, wenn sich die äußeren Bedingungen ändern. Dies können Druck und Temperatur sein, aber auch pH-Wert, elektrisches Feld oder Sauerstoffgehalt. Im CMWS werden diese Zustandsgleichungen als eine Funktion von Druck und Temperatur bestimmt, unter Zuhilfenahme der schon beschriebenen Hochdruckzellen und unter der Nutzung von Röntgenstrahlung von PETRA III zur Kristallstrukturanalyse.

Die besondere Herausforderung bei diesen Experimenten besteht darin, dass Eis bei hohem Druck und hoher Temperatur aggressiv wird und Teile der Hochdruckzellen angreift. Dabei penetrieren insbesondere die freiwerdenden Protonen die Kristallstruktur des Diamanten oder reagieren mit dem Rand der Probenkammern. Das kann die Messungen verfälschen und sogar die Probenkammer oder den Diamanten zerfallen lassen. Da dieser Zerfall über Diffusion geschieht, führt man solche Experimente heutzutage relativ schnell durch, um das zu verhindern. Bei den dazu verwendeten dynamischen Diamantstempelzellen kann der

Druck nicht nur schnell, sondern auch kontrolliert und kontinuierlich erhöht werden, sodass man die Zustandsgleichung von Eis als eine Funktion vom Druck sehr genau bestimmen und kleinste Änderungen in der Kristallstruktur identifizieren kann, die bisher nur schwer zu beobachten waren [14].

Momentan werden solche Experimente nur bei Umgebungstemperatur durchgeführt, aber in Zukunft will diese Forschungsrichtung im CMWS die Zustandsgleichung auch bei hohen Temperaturen untersuchen. In diesem Zusammenhang wird nun auch eine neue Röntgenstrahlungsquelle, der Europäische Freie Elektronen Laser (XFEL), eingesetzt (s. Physik in unserer Zeit **2018**, 49(1), 38). Dieser wird es ermöglichen, H₂O-Eis bei hohem Druck in der Diamantstempelzelle zu sehr hohen Temperaturen zu heizen. Dies ist bei PETRA III nicht möglich, weil der Röntgenstrahl nicht genug Energie besitzt [15, 16]. Diese Anwendung des XFEL-Strahls in der Diamantstempelzelle wird der Hochdruckforschung neue Impulse geben und zukünftigen Generationen von Forschenden die Exploration des Erdinneren und von extrasolaren Planeten vom Labor aus ermöglichen.

Amorphes Eis: Wiege der Moleküle

Bis dato haben wir nur Wasser in flüssiger oder kristalliner Form beschrieben. Dies ist jedoch weit weg vom Durchschnitt: An die 99% allen Wassers im Weltall sind weder flüssig noch gasförmig noch treten sie als eine der 20 bekannten kristallinen Eisformen auf. Stattdessen liegt Wasser im Weltall fast immer als amorpher Festkörper vor. Amorphes H₂O-Eis kann nur bei sehr tiefen Temperaturen, unterhalb von etwa -120 °C existieren. Je nach Dichte unterscheidet man drei verschiedene Formen von amorphem Eis: Low-, High- und Very High-Density Amorphous Ice, LDA, HDA und VHDA (Abbildung 7).

Unter den Vakuumbedingungen im Weltall ist praktisch ausschließlich LDA von Bedeutung. Dieses niederdichte amorphe Eis entsteht entweder durch Kondensieren von gasförmigem Wasser oder durch die Reaktion von H- und O-Atomen auf der Oberfläche von interstellarem Staub. Amorphes Eis ist daher so etwas wie die Frostschicht rund um die interstellaren Staubkörner (Abbildung 9). Dieses amorphe Eis weist eine ähnliche Nahordnung wie hexagonales Eis auf, zeigt aber im Gegensatz dazu keine weitreichende Ordnung und keine Gitterplätze für die Sauerstoffatome. Noch viel wichtiger ist jedoch ein weiterer Unterschied zu kristallinem Eis: Die fehlende langreichweite Ordnung und die hohe Porosität von amorphem Eis erlauben, dass Fremdmoleküle im Eis eingeschlossen werden. Basierend auf den spektralen Daten des Infrared Space Observatory (ISO) besteht die Frostschicht zu 70% aus H₂O und der Rest hauptsächlich aus Methanol (CH₃OH), Kohlendioxid (CO₂) und Kohlenmonoxid (CO) [17]. Zu einem geringen Anteil kommen auch Ammoniak (NH₃), Methan (CH₄) und Ethanol (CH₃CH₂OH) vor.

In dichten interstellaren Wolken enthält die Eisschicht daher eine ganze Menge von verschiedenen Molekülen.

Diese Moleküle werden vor der harten Strahlung im All, etwa hochenergetischen UV-Strahlen, Röntgenstrahlen oder Ionen, geschützt, wenn sie tief im amorphen Eis vergraben sind. Befinden sie sich jedoch nahe der Oberfläche, werden sie durch die Strahlung zu reaktiven Spezies, insbesondere Radikalen, zerlegt (Abbildung 9). In einer bestimmten Tiefe in der Eisschicht gibt es eine gute Balance zwischen Abbau und Stabilität von Molekülen – diese Zone nennt sich die reaktive Zone, in der eine sehr komplexe Chemie abläuft und viele neue Moleküle entstehen. Sehr langkettige Spezies wie sogenannte Kumulene und verschiedene Molekültypen wie Aldehyde, Cyanide und viele Moleküle, die im Chemie-Labor gar nicht so einfach zu synthetisieren sind, konnten schon über spektroskopische Messungen von Weltraumteleskopen nachgewiesen werden.

Des Weiteren geht man davon aus, dass NH₃- und CO₂-haltiges amorphes Eis durch Strahlung aktiviert wird, sodass sich einfache Aminosäuren bilden können, die als Moleküle des Lebens gelten [17]. Diese Funktion von amorphem Eis auf interstellarem Staub ist zentral für die Evolution von Molekülen und letztlich auch für die Moleküle, die in verschiedenen Sonnensystemen zu finden sind. Denn im Laufe der Zeit bildet sich aus dichten interstellaren Staubwolken eine protoplanetare Scheibe und letztlich ein Sonnensystem.

Auch das Wasser selbst kann tief im amorphen Eis vor Zerstörung geschützt werden – und dies bringt uns wieder zur Einleitung zurück. Das Wasser ist gemäß der Late-Heavy-Bombardment-Theorie womöglich über eine Vielzahl von Kometen – riesigen Schneebällen aus Staub und amorphem Eis – vor 3,8 Milliarden Jahren in die Erdatmosphäre gekommen.

Unser Verständnis, welche Moleküle zerstört und welche unter dem Einfluss von Strahlung gebildet werden, ist jedoch noch sehr rudimentär. Inwieweit diese Chemie in den Poren von amorphem Eis abläuft oder in Lamellen nach dem Kollaps der Poren, ist noch weitestgehend unerforscht. Auch wie die chemische Reaktivität von der Geometrie der Eisstruktur rund um das Gastmolekül abhängt, ist noch gänzlich unverstanden.

Deshalb will ein Early Science Projekt am CMWS erforschen, welche Moleküle sich bilden und welche zerfallen, wenn UV-Strahlung auf amorphes – oder kristallines – Eis mit eingeschlossenen Molekülen, etwa Alkoholen, trifft. Zu diesem Zweck werden die Moleküle sowohl im Festkörper selbst, durch Infrarot-Spektroskopie, als auch die desorbierenden Gasphasenmoleküle durch Mikrowellenspektroskopie oder Massenspektrometrie detektiert. Dies wird uns vielleicht helfen, dem einen oder anderen großen Rätsel in der Geschichte der Menschheit eine Spur näher zu kommen, etwa woher die Moleküle des Lebens kommen oder warum biologisches Leben auf links-händigen Aminosäuren beruht, während die eigentlich gleichberechtigten rechtshändigen Spiegelbilder keine Rolle spielen.

Zusatzmaterial



Zusammenfassung

Der Einfluss von Wasser auf die Dynamik von Planeten wie der Erde oder Neptun sind nach wie vor nur sehr rudimentär verstanden. So wird Wasser durch wasserhaltige Minerale mittels Subduktionszonen ins Erdinnere transportiert, ohne dass klar ist, ob es dort gespeichert wird oder aber durch Vulkanismus wieder an die Oberfläche gelangt. Experimente mit Hochdruckpressen erlauben es, extreme Bedingungen im Erdinneren nachzustellen und die dortigen Prozesse durch Untersuchung der physikalischen Eigenschaften mittels neuester Röntgentechnik zu entschlüsseln. Auch die innere Struktur vieler Himmelskörper ist nach wie vor ungeklärt. Die Frage, ob es unterirdische Ozeane auf Eismonden gibt oder feste Schichten von verschiedenen Eispolymorphen, ist genauso ungeklärt wie die Frage, ob das Magnetfeld der Eisriesen durch Eis bei Ultrahochdruck entsteht. Noch viel weniger wissen wir über die Prozesse im Eismantel der interstellaren Staubkörner. Auch wenn es nur kleine, ferne Körner sein mögen, liegen viele Antworten auf die Rätsel des Lebens und der Evolution in der Chemie dieser amorphen Eisschichten verborgen.

Stichwörter

Wasser, Eisphasen, Hochdruckphasen, Erdinneres, Subduktion, Eismond, Eisplanet, Large-Volume-Press, Diamantstempelzelle, Kristallstrukturanalyse, PETRA III, European XFEL.

Literatur

- [1] A. Marty, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2012**, 313–314, 56.
- [2] L. Piani et al., *Science* **2020**, 369, 1110.
- [3] N. L. Cates, S. J. Mojzsis, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2007**, 255, 9.
- [4] H. Gamal el Dien et al., *Sci. Rep.* **2020**, 10, 9461.
- [5] H. Hwang et al., *Nature Geo.* **2017**, 10, 947.
- [6] Y. Ban et al., *Nature Comm.* **2021**, 12, 1496.
- [7] T. P. Ferrand et al., *Nature Comm.* **2017**, 8, 15247.
- [8] H. Kagi et al., *Mineral. Mag.* **2000**, 64, 1089.
- [9] O. Tschauner et al., *Science* **2018**, 359, 1136.
- [10] C. R. Bina, A. Navrotsky, *Nature* **2000**, 408, 844.
- [11] T. Loerting et al., *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 14167.
- [12] S. Vance et al., *Planet. Space Sci.* **2014**, 96, 62.
- [13] M. Millot et al., *Nature* **2019**, 569, 251.
- [14] A. S. J. Méndez et al., *Phys. Rev. B* **2021**, 103, 064104.
- [15] R. Husband et al., *Commun. Mater.* **2021**, 2, 61.
- [16] H.-P. Liermann et al., *J. Synch. Rad.* **2021**, 28, 688.
- [17] D. J. Burke, W. A. Brown, *Chem. Phys.* **2010**, 12, 5947.
- [18] G. M. Muñoz Caro et al., *Nature* **2002**, 416, 403.
- [19] R. Yamane et al., *Nat. Commun.* **2021**, 12, 1129.
- [20] T. M. Gasser et al., *Nat. Commun.* **2021**, 12, 1128.

Zusatzmaterial

Den Zusatztext „Ein Zentrum für molekulare Wasserforschung“ finden Sie auf <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/piuz.202201636/supinfo> unter „Supporting Information“.

Die Autoren



Thomas Loerting studierte an der Universität Innsbruck Chemie und promovierte 2000 in Theoretischer Chemie. 2001–2003 forschte er als Postdoktorand am Massachusetts Institute of Technology. Danach habilitierte er sich in Innsbruck in physikalischer Chemie und spezialisierte sich auf Experimente zu Wasser, wässrigen Lösungen, amorphem und kristallinem Eis unter extremen Bedingungen. Der Friedrich Wilhelm Bessel-Forschungspreis der Alexander von Humboldt Stiftung ermöglichte ihm einen Forschungsaufenthalt an der TU Dortmund.



Hanns-Peter Liermann studierte Mineralogie an den Universitäten Köln und Mainz und wurde 2000 an der University of Arizona, Tucson, USA promoviert. Danach arbeitete er in verschiedenen Forschungsinstituten in den USA. Seit 2009 leitet er die Extreme Conditions Beamline (ECB) bei PETRA III am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg. Er ist auch maßgeblich an „Extreme Condition“-Forschungseinrichtungen beteiligt, wie dem neuen Diamantstempelzellen-Aufbau am High-Energy Density (HED) Instrument des Europäischen Freien Elektronen Lasers (EuXFEL).

Anschrift

Prof. Dr. Thomas Loerting, Institut für Physikalische Chemie, Universität Innsbruck, Innrain 52c, 6020 Innsbruck. Thomas.Loerting@uibk.ac.at

Dr. Hanns-Peter Liermann, FS-PETRA-D, Bldg. 47c, Rm L115, Photon Science, Deutsches Elektronen Synchrotron (DESY), Notkestrasse 85, 22607 Hamburg. Hanns-Peter.Liermann@desy.de