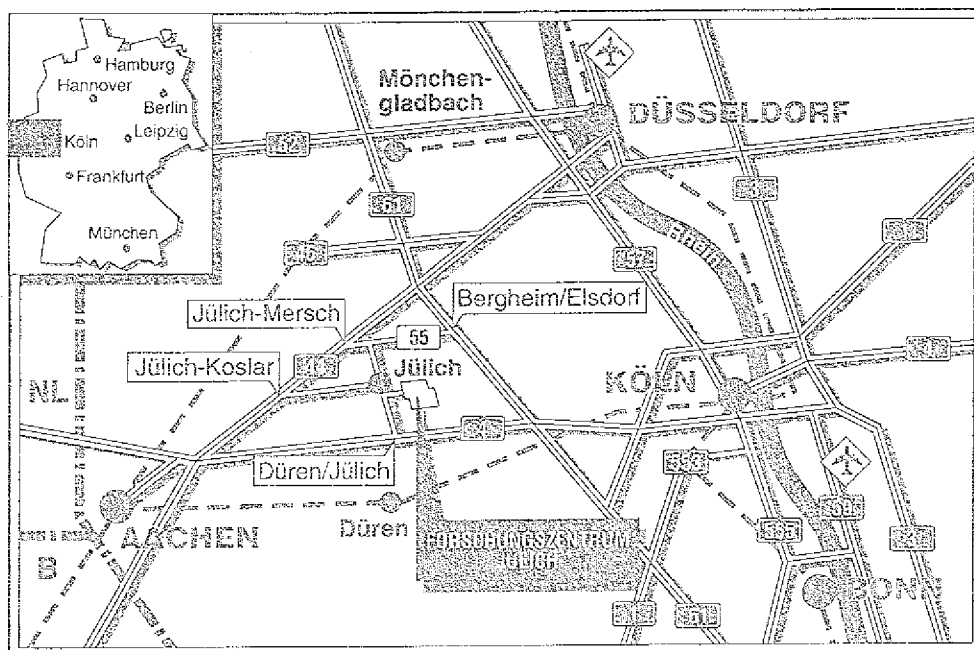


Institut für Chemie 1: Nuklearchemie

Chemische Probleme bei Korrosions- Experimenten KOSI

K. Roessler



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2446

ISSN 0366-0885

Institut für Chemie 1 (Nuklearchemie) Jüli-2446

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 19 13 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833 556-70 kfa d

Chemische Probleme bei Kometensimulations- Experimenten KOSI

Beiträge 1989/1991 des Instituts für Chemie 1 (Nuklearchemie) des
Forschungszentrums Jülich GmbH zum DFG-Schwerpunktprogramm
„Kleine Körper im Sonnensystem“
Teilprogramm Ro 724/1-1

K. Roessler

CHEMICAL PROBLEMS IN COMET SIMULATION EXPERIMENTS KOSI

Contributions of Institut für Chemie 1 (Nuklearchemie),
Forschungszentrum Jülich to Schwerpunktprogramm "Kleine Körper im Sonnen-
system" of Deutsche Forschungsgemeinschaft DFG for the period
15. Februar 1989 to 17. Februar 1991.

The report informs on preparation of analog material for the comet simulation experiments KOSI in the big Space Simulator Chamber of Institut für Raumsimulation DLR-Köln, and the preceding laboratory studies in Jülich.

In three experiments KOSI-5 to 7, "organic solids" were introduced: CH_3OH , charcoal, and kerogen. The cryohandling in glove boxes with LN_2 baths and the analysis of unirradiated standard and insulated main samples are described. Visual inspection of the interior of the analogs, analysis of concentration profiles of the components and test of material strength by drilling revealed an interesting phenomenon: Volatile components such as CO_2 or CH_3OH do not only diffuse out of the mineral-ice sample, but also into its colder interior. This inward diffusion leads to enrichment layers characterized by formation of brilliant crystallites or solidification to inner crusts. These layers are arranged in a way that the more volatile compounds recrystallize deeper in the interior, such as in a kind of "thermochromatography". The solidification by condensation in the interior is the stronger, the higher the content of solid material (minerals, carbon, kerogen) and negligible in pure $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -ice samples.

A VUV-source is applied in the space simulator to complete the light spectrum with respect to the photons with kinetic energies up to 10 eV which are characteristic for the real solar spectrum but do not exist in the light from Xenon-lamps which constitute the source for the artificial sun in KOSI. Single constituents of the analog samples are tested for their behaviour during photolysis in a small vacuum chamber in KFA Jülich. Optical spectroscopy data of some of the solid constituents (olivine, montmorillonite, kerogen) of the KOSI-7 material is reported for many spectroscopic methods (transmission, reflexion, FTIR, FTRAMAN, photoacoustic detection etc.).

KOMETENSIMULATION - INSTITUT FÜR CHEMIE 1 DER KFA - JÜLICH

Bericht über die Arbeiten vom 17. Februar 1989 bis 15. Februar 1991 im Rahmen
des Teilantrags von Dr. Kurt Roessler

(Ro 724/1-1)

im DFG - Schwerpunktsprogramm "Kleine Körper im Sonnensystem"

Die im Berichtszeitraum ausgeführten Arbeiten beinhalten die Teilnahme an den Kometensimulationsexperimenten KOSI in der großen Raumsimulationskammer des Institutes für Raumsimulation der DLR-Köln (KOSI-4, Mai 1989; KOSI-5, Nov. 1989; KOSI-6, Mai 1990; KOSI-7, Jan. 1991, sowie dem Vortest zu KOSI-7, Dez. 1990) ferner Versuche in der kleinen Simulationskammer der DLR-Köln und vorbereitende Entwicklungen und Laborversuche im Institut für Chemie 1 des Forschungszentrums Jülich. An den Arbeiten waren neben dem Antragssteller beteiligt: Dr. Paolo Hsiung (Probenanalytik), der bis 31.01.1990 eine DFG-Wissenschaftlerstelle innehatte, und ferner von Seiten des Institutes für Chemie 1: Herr Dr. Elmar Langenscheidt (Reflexionsspektroskopie), die Herrn Günter Eich und Alfred Gabrysch, zusammen mit der mechanischen Werkstatt des Institutes für Chemie (Konstruktion und Betrieb der Glove Boxen), Herr Dr. Jean Bénil (Kerogen, Probenanalytik), Herr Dr. Michael Heyl (Materialfestigkeit) und Herrn Mathias Sauer (VUV-Quelle). Intensive Zusammenarbeit bestand mit dem Institut für Planetologie der Universität Münster (Probenpräparation, Herrn Knoelker und Hische), dem Institut für Raumsimulation der DLR-Köln (Materialfestigkeit, Herrn Kochan, Dr. Hellmann, Dr. Seidensticker), dem MPI Kernphysik, Heidelberg (Markierung mit Isotopen, Herrn Dr. Lämmerzahl) sowie dem LGGE - CNRS Grenoble, dem Institut für Hydrologie der GSF Neuherberg und dem Institut für Radioagronomie der KFA Jülich (Isotopenhäufigkeitsanalyse, Herrn Prof. Klinger, Dr. Stichler, Trimborn, Dr. Foerstel).

Im folgenden wird berichtet über:

- 1) Präparation und Analytik des KOSI-Probenmaterials
- 2) Inspektion und Probennahmen in der Glove Box
- 3) Konzentrationsprofile im Inneren der KOSI-Proben
- 4) Bestimmung der Härte der KOSI-Proben
- 5) Entwicklungen zur VUV-Bestrahlung
- 6) Spektroskopische und chemische Untersuchung an einzelnen Probenkomponenten

1. Präparation und Analytik des KOSI-Probenmaterials

Der Probenbehälter der Versuche KOSI-4 bis KOSI-6 in der großen Raumsimulationskammer war ein zylindrischer Topf von 30 cm Durchmesser, 13 bzw. 15 cm Höhe und ca. 10 l Inhalt, der Behälter für KOSI-7 ein Topf von 60 cm Durchmesser, 30 cm Höhe und ca. 85 l Inhalt. Die benötigten Substanzmengen bei einer mittleren Dichte von 0,4 bis 0,5 g/cm³ von ca. 5 kg bzw. 40 kg wurden unter LN₂ innerhalb der Raumsimulationskammer in die Probentöpfe gefüllt. Als unbestrahlte Vergleichsprobe wurde in der Glove Box (siehe Kap. 2) ein "Standard" oder "Dummy" präpariert, der bei KOSI-4 bis -6 von den gleichen Dimensionen wie die eigentliche Probe war, bei KOSI-7 aber von 30 cm Durchmesser, 30 cm Höhe und ca. 20 l Inhalt. Zusammen mit zusätzlichen Probenmaterial für Untersuchungen der Zusammensetzung, Dichte etc. mußten also mindestens 12 kg bzw. 55 kg hergestellt werden.

Die Zusammensetzung der Eis Staub-Analogkörper für KOSI-3 bis -7 ist in Tabelle 1 aufgeführt. Im allgemeinen wurde eine Suspension von Wasser und Mineralstaub (Durchmesser 7 - 10 µm) hergestellt, der ca. 0,08 % Derussol (feinverteilter Ruß, Firma Degussa) zur Einstellung des Albedo zugegeben. Die Suspension wurde durch Einspritzen in LN₂ in kleine Kristallite von 0,1 bis 1 mm Durchmesser gefroren, siehe Bericht des Institutes für Planetologie der Universität Münster.

Tabelle 1 Zusammensetzung der KOSI-Proben

	Insolation	average composition, weight %					
		H ₂ O-ice	CO ₂ -ice	CH ₃ OH-ice	minerals	carbon	kerogen
KOSI-3 (Nov. 1988)	41 h 1.3 SC	78	14	—	8*	0.08	—
KOSI-4 (May 1989)	36 h 0.65 SC	77	15	—	8*	0.07	—
KOSI-5 (Nov. 1989)	12 h 1.16 SC	70	17	4	9*	0.07	—
KOSI-6 (May 1990)	24 h 1.2 SC	42	15	—	38**	5	—
KOSI-7 (Jan. 1991)	34 h 1.3 SC	83	15	—	2***	0.07	2.7 % in 2 cm surface layer

* olivine, montmorillonite 9:1; ** 4.2:1; *** olivine only

Die Aufgabe der Jülicher Gruppe bestand in der Beimischung "chemischer" Komponenten: CO₂ als Treib- und Reaktionsgas, sowie feste "organische" Stoffe: Methanol-Eis, Aktivkohle und schließlich Kerogen (s.u.).

Festes CO_2 wurde ab KOSI-4 aus CO_2 Gasflaschen (Messer-Griesheim, 99,5 % Reinheit) durch Kondensation auf LN_2 -gekühlte Metallwände bzw. durch Expansion aus Gasflaschen mit Steigrohr (AGEFKO, 99,99 % Reinheit) in doppelagige Textilbeutel separat hergestellt und den Eisproben zugemischt. Die Korngröße der CO_2 -Kristallite (Schnee) lag im allgemeinen zwischen ca. 10 und ca. 100 μm . Allerdings befanden sich manchmal auch größere Aggregate bis zu einigen mm in dem Schnee.

Bei KOSI-5 wurde Methanol (Merck, p.a.) direkt der Suspension vor dem Sprühen zugegeben. Bei KOSI-6 bestand die Suspension aus 92,1 Gew. % H_2O , 7,4 % Montmorillonit und 0,5 % Aktivkohle (Merck, p.a.). Weitere 4,5 % Aktivkohle und 31,0 % Dunit (Olivin) wurden dem Eis in LN_2 zugemischt. Bei KOSI-7 wurde eine 2 cm dicke Oberflächenschicht mit 2,7 % Kerogen angereichert.

Kerogen ist ein organischer Festkörper aus einer Reihe von natürlich vorkommenden Komponenten. Es handelt sich um die nicht löslichen, organischen Bestandteile von Ölschiefen oder besonderen Anteilen der Braunkohle (Vitrinit). Die bei KOSI-7 eingesetzten ca. 120 g wurden aus Ölschiefen des Aufschlusses Messel bei Darmstadt genommen. Die grobe Ausgangssubstanz wurde vom Institut für Chemie 5 der KFA (Dr. Littke) zur Verfügung gestellt und auf eine Korngröße von ca. 10 μm mechanisch zermahlen. Das Pulver wurde dann mit konz. HCl behandelt, bis sich alle Karbonate gelöst hatten, und mit Wasser neutral gewaschen. Dann wurden die Silikate mit konz. HF ausgewaschen und das Residuum mit H_2O wieder neutral gewaschen. Nach Trocknen erhielt man ein braunes Pulver mit einem kleinen Gelbstich (möglicherweise von Resten unlöslichen Pyrrits). Die Menge betrug ca. 30 Gew. % des Ausgangsgesteines. Die Korngröße betrug 5 bis 10 μm . Die Substanz neigte allerdings etwas zu Aggregation zu größeren Körnern bis zu 300 μm Durchmesser. Die Dichte des Materials betrug etwa 0,9 g/cm^3 . In einem Vorversuch in der kleinen Simulationskammer wurde die Probenmischung von KOSI-7 mit 2 % Kerogen angereichert und 1 h lang mit ca. 1,3 SC bestrahlt. Es wurde eine rege Aussendung der feinen, leichteren Kerogenpartikel beobachtet. Die Oberfläche der bestrahlten Probe zeigte keinerlei Besonderheiten wie etwa Verkleistern der mineralischen und organischen Bestandteile.

Bei den Experimenten KOSI-4 bis -6 wurden die Proben schichtweise mit angereicherten Isotopen markiert. Eine 1,2 bis 2 cm dicke Schicht der Oberfläche bestand aus Material, bei dem vor dem Sprühen der wässrigen Suspension 10 Volumen % H_2O durch D_2O (Merck, 99,8 % Anreicherung) ersetzt war ($\text{H}_2\text{O} : \text{D}_2\text{O} = 9:1$). In der Mitte der Proben befand sich ca. 6 bis 8 cm über dem Boden eine

dünne Schicht aus Material, dem 4 g $^{13}\text{CO}_2$ -Eis (Sigma-Chemie, > 99 % Anreicherung) zugesetzt war (s. Abb. 2 und 3). Das $^{13}\text{CO}_2$ -Eis wurde durch Diffusion aus einer Gasampulle in einem Vakuumraum und Kondensation auf einem mit LN_2 gekühlten Finger hergestellt (Abb. 1), unter LN_2 vom Kaltfinger mit einem Spatel abgekratzt und einem Aliquot des Probenmaterials beigemischt.

Da bei KOSI-4 und -5 die Materialien individuell hergestellt wurden, weichen ihre Zusammensetzungen geringfügig voneinander ab (Tab. 2 und 3). Folgende Symbole werden verwandt: M1(MI): Hauptanteil, M2(MII): Material mit 10 % D_2O und M3(MIII) das mit $^{13}\text{CO}_2$ angereicherte Material).

Tabelle 2 Zusammensetzung der Schichten (Gew. %) in KOSI-4

Schicht	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	CO_2	Mineralien	C
M1(H_2O)	77,6	13,8	8,6	0,08
MII(10 % D_2O)	76,2	15,3	8,5	0,08
MIII($^{13}\text{CO}_2$)	76,9	14,5	8,6	0,08

Tabelle 3 Zusammensetzung der Schichten (Gew. %) in KOSI-5

Schicht	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	CO_2	Mineralien	C	Methanol
M1(H_2O)	70,2	16,8	8,7	0,07	4,2
M2(10 % D_2O)	73,3	13,1	9,2	0,07	4,3
M3($^{13}\text{CO}_2$)	69,2	18,0	8,6	0,07	4,1

Tabelle 4 Vorläufige Zusammensetzung der Schichten (Gew. %) in KOSI-6

Schicht	$\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$	CO_2	Montm.	Dunit	Aktivkohle
M1(H_2O)	41,6	15,0	7,4	31,0	5,0
M2(10 % D_2O)	44,0	14,4	7,1	29,7	4,8
M3($^{13}\text{CO}_2$)	40,6	17,1	7,2	30,2	4,9

Die Markierung geschah in Hinblick auf die Messung der Gasemission zur besseren Lokalisierung der Quelle in der Probe (s. Bericht MPI-K, Heidelberg, Drs. Krankowsky, Lämmerzahl, Hesselbarth). Sie behinderte bei KOSI-4 bis -6 eine kompetente Bestimmung der Veränderung der natürlichen Isotopenzusammensetzung, die bei KOSI-3 als Vorversuch durchgeführt wurde. Bei KOSI-7 fand keine künstliche Markierung statt, so daß hier eine genaue Bestimmung der natürlichen Isotopenzusammensetzung studiert werden kann. Die Messungen werden z. Zt mit Hilfe des Instituts für Hydrologie der GSF-Neuherberg (Herr Trimborn) an den bei Raumtemperatur flüssigen Bestandteilen der Probe im Hinblick auf D/H und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, und mit Hilfe des Instituts für Radioagronomie der KFA-Jülich (Dr. Foerstel) an den gasförmigen Bestandteilen in Hinblick auf $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ und $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ durchgeführt.

Die Zusammensetzung des Probenmaterials wurde unabhängig von der Einwaage 1) durch Verdampfen des CO_2 bei Raumtemperatur und Rückwaage der Probe, 2) durch Verdampfen des H_2O bei 130°C und Rückwägung der festen Anteile und 3) durch Gas-chromatographie der flüchtigen Anteile N_2 , CO_2 , H_2O , CH_3OH auf einem Siemens L350 Gaschromatographen mit 4 mtr. Poropak Q Säule und WLD-Detektor bestimmt, wie im wesentlichen im vorigem Bericht beschrieben.

Die Experimente KOSI-4 und -5 sind ausgewertet (Tab. 2 und 3), die Untersuchung der exakten Probenzusammensetzung von KOSI-6 (s. Tab. 4) und -7 werden z.Z. abgeschlossen bzw. angefangen. Die bei den Ausgangsmaterialien verwendeten Techniken wurden auch bei der Bestimmung der Tiefenprofile bei den Schichtproben angewandt (s. Kapitel 3).

Porosität und Dichte der Proben wurden durch Wiegen und Auffüllen der Poren mit LN_2 z.T. von der Gruppe des Antragsstellers, und z.T. von Herrn Prof. Thiel (Univ. Köln), dem Inst. für Planetologie (Univ. Münster) und Herrn Dr. Hellmann (DLR-Köln) bestimmt.

Tabelle 5 Dichte und Porosität P der KOSI Proben

	Dichte, g/cm^3	P, Vol %
KOSI-4	0,50	50
KOSI-5	0,56	40
KOSI-6	0,59	29
KOSI-7	0,46	45

Die Proben der Versuche KOSI-4 bis -7 unterschieden sich insbesondere durch den unterschiedlichen Gehalt an Feststoffen von fast 0 bis 43 % (Tabelle 6) und die wechselnden organischen Beimischungen. Es zeigte sich, daß die Probe von KOSI-5, die 4 % Methanol enthielt, besonders schnell die Wärme der Sonnenbestrahlung nach innen leitete, möglicherweise als Folge des Auftretens eines flüssigen Zustandes des Methanols. KOSI-6 zeigte eine geringe thermische Dynamik, eine Folge des hohen Feststoffanteils. KOSI-7 und sein Vortest (mit 85 % H₂O und 15 % CO₂-Eis inklusive 0,08 % Derussol) zeigten dagegen eine äußerst große thermische Dynamik, eine Folge der fast freien Sublimation bzw. des Fehlens von starken Krusten in der feststoffarmen Probe.

Tabelle 6 Feststoffgehalt der KOSI-Proben

Versuch	Feststoffgehalt, Gew %	thermische Dynamik
Vortest KOSI-7	0,07	sehr groß
KOSI-7	2,07	sehr groß
	4,77 (2 cm ² Oberfläche)	
KOSI-4	8,57	mittel
KOSI-5	8,77	größer
		(bewirkt durch Methanol)
KOSI-6	43,40	gering

2. Inspektion und Probennahmen in der Glove Box

Bei den Versuchen KOSI-3 bis -6 wurden die bestrahlten Probekörper bzw. die Standards in der im ersten Bericht beschriebenen 80x80x80 cm großen Glove Box (Abb. 4) untersucht bzw. aufgearbeitet. Für die größeren Proben von KOSI-7 wurde eine neue fahrbare Glove Box aus Plexiglas mit Metallführungen von 1,30x1,30 m Grundfläche und 1,20 m Höhe gebaut (Abb. 5) und erfolgreich benutzt. Sie steht weiteren KOSI-Versuchen als stationäre, in der DLR-Köln verbleibende Anlage zu Verfügung. Die größere Dimension des LN₂ Bades (70x70x50 cm, Abb. 6) bewirkten eine stärkere Verdampfung des N₂ und eine effektivere Kühlung der Probenumgebung. Waren die Temperaturen der Oberfläche der Proben bei KOSI-3 bis -6 in der Größenordnung von 110 K und im Inneren unter 90 K, so lagen sie bei KOSI-7 noch ca. 10 K tiefer. Dieses erschwerte allerdings auch alle Manipulationen in der Glove Box, insbesondere die manuelle Probennahme (s.u.).

Im Laufe der ersten KOSI-Versuche hat sich folgendes typisches Procedere der Probenanalytik entwickelt:

1. Nach dem Einbringen der Probe in das LN_2 Bad entweder durch die große Schleuse oder bei KOSI-7 nach Abnahme der oberen Plexiglasplatte mit einem Kran von oben, wird ca. 15 min gewartet bis der Deckel der Probe entfernt wird. Dann ist die Atmosphäre sauber (N_2) und kalt (ca. 150 K).
2. Visuelle Inspektion der Oberfläche, photographische Aufnahme und eine Vermessung der Oberflächenhöhen, Probenverluste und Besonderheiten.
3. Optische Spektrometrie in Reflexion unter verschiedenen Winkeln, Bestimmung des Albedo (DLR-Oberpfaffenhofen, Herr Oehler).
4. Entnahme von Staubproben der Oberfläche.
5. Auflage der Schablone (aus Plexiglas), um Bohrungen, Bohrkern- und Schichtenprobenentnahme zu koordinieren (Planetologie, Univ. Münster, Frau Düren).
6. Bestimmung der Materialstärke durch Bohren mit einem Stahlstift.
7. Eintreiben von Rohren zur Entnahme von Bohrkernen für mineralogische Untersuchungen (Planetologie, Universität Münster, Herrn Knölker, Hische).
8. Schichtenweises Abtragen an ausgewählten Stellen zusammen mit visueller Inspektion des Inneren, Probennahme bei Temperaturen unter 150 K. Die Proben wurden mit LN_2 kaltem Werkzeug mit thermoisierten Griffen entnommen und in mit LN_2 vorgekühlten Glasprobengefäße gegeben, die danach ständig unter LN_2 aufbewahrt wurden.
9. Verbleib der Schichtenproben in LN_2 im Institut für Chemie 1 der KFA-Jülich für weitere Untersuchungen als Probenbank.
10. Verbringen der Restproben ins Kältelabor (-20°C) für weitere mineralogische Untersuchungen.

Etwas einfacher war das Vorgehen bei den Standards:

1. Optische Spektroskopie in Reflexion zur Bestimmung des Albedo vor der Bestrahlung.
2. Bohrungen zur Bestimmung der Materialfestigkeit.
3. Probennahme an der Oberfläche, im ersten Drittel, in der Mitte und z.T. am Boden des Standards.
4. Visuelle Inspektion von evtl. vorhandenen Inhomogenitäten des Ausgangsmaterials.

Abb. 7 zeigt die Probenentnahme. Abb. 8 zeigt den Befund der visuellen Inspektion und der Probennahme in der Mitte der Probe von KOSI-3: partielle

Materialabnahme am Oberrand der Probe, stärker als am Unterrand, der durch Herunterfallen von Staub aufgefüllt wurde; eine dünne Staubschicht auf der Oberfläche, Krustenbildung nahe der Oberfläche, relativ homogenes Material im Innern, Verhärtung und brillante Kristallite von CO_2 nahe der kalten Bodenplatte. Abb. 9-11 zeigen für KOSI-4 die Stelle der Probennahme im III. Quadranten, die Tiefenschichtung der Proben und den Gesamtbefund der Inspektion. Unterhalb der Kruste hat sich eine Schicht mit vielen brillanten Kristalliten (CO_2) gebildet, die mit einer gewissen Verhärtung einhergeht. Ähnliches zeigen die Abb. 12-14 für KOSI-5 : Probennahme in zwei Quadranten (I und III), eine Rekristallisationszone für CH_3OH (stumpfe Kristallite, durch Gaschromatographie nachgewiesen) und tiefer für CO_2 (brillante Kristallite), welche letztere mit einer gewissen Verhärtung der Probe (innere Kruste) einhergeht. Es zeigt sich, daß die Anreicherungszone von CO_2 und CH_3OH parallel zur Oberfläche der Probe verlaufen. Die Proben von KOSI-6 wurden wie bei KOSI-5 im I. und III. Quadranten entnommen, Abb. 15. Das Gesamtprofil (Abb. 16) zeigt eine starke innere Krustenbildung zusammen mit einer Bildung leuchtender CO_2 Kristallite (wenn auch weniger als bei KOSI-5). KOSI-7 (Abb. 17-19) zeigte eine sehr stark veränderte Oberfläche mit sehr wenig Staubmaterial, einer schwachen Kruste, Schüttungen von Eiskristallen, Kerogen- und Dunitpulver am unterem Rand, besonderen Formen in der Nähe der Thermoelemente oder des Baratron (Abschattung der Sonne) und interessanterweise keine inneren Krusten, dafür aber zahlreiche große Kristallite von CO_2 . Die Abb. 20 und 21 zeigen Photographien der Oberflächen von KOSI-7 nach der Bestrahlung.

Die Ausbildung von inneren harten Zone, ev. durch CO_2 -Kondensation erscheint bevorzugt in KOSI-6 bei 43 % Feststoffanteil und behindert bei KOSI-7 mit 2 % Feststoffanteil. Umgekehrt verhält es sich mit der Ausbildung der Kristallite. Eine Gesamtdiskussion des Verhaltens wird anhand der Ergebnisse der CO_2 -Profile und der Bohrungen auf Materialfestigkeit weiter unten erfolgen.

3. Konzentrationsprofile im Inneren der KOSI-Proben

Das Material aus dem Inneren der KOSI-Probenkörper wurde mit den in Kapitel 1 erwähnten Methoden auf den Feststoffanteil und den Gehalt an CO_2 bzw. CH_3OH untersucht. Die Ergebnisse von KOSI-3 sind hier zum Vergleich ebenfalls aufgeführt, weil die Auswertung der Daten gegenüber dem ersten Bericht fortgeschritten ist. Für KOSI-4 und -5 liegen die Tiefenprofile vor; die von KOSI-6 und -7 sind noch in Arbeit. Bei KOSI-3 und -7 erfolgte auch eine

Bestimmung der Ab- oder Anreicherung der natürlichen Isotope (D/H , $^{13}C/^{12}C$, $^{18}O/^{16}O$) in der Tiefe. Das MPI-K, Heidelberg hat ferner die Proben von KOSI-4 bis -6 auf den verbliebenen Gehalt an Markierungsisotopen (DHO , $^{13}CO_2$) untersucht (s. Bericht der Drs. Krankowsky, Lämmerzahl und Hesselbarth).

Abb. 22 zeigt den Gehalt an mineralischen Feststoffen in Gew. % als Funktion der Tiefe der bestrahlten Probe KOSI-4. Man sieht, daß sich nur unter der Oberfläche im Bereich der Kruste eine leichte Anreicherung des Feststoffanteils ergibt. Hier ist das Wasser zu etwa 5 bis 8 % gegenüber der Originalsubstanz abgereichert. Weiter in der Tiefe ist die Zusammensetzung unverändert. Die Dynamik der CO_2 -Diffusion berührt das H_2O -Mineral Verhältnis nicht. H_2O und CO_2 Sublimation scheinen unabhängig voneinander zu laufen.

Abb. 23 zeigt das gleiche Verhältnis für KOSI-5, allerdings ist hier noch das CH_3OH neben dem H_2O berücksichtigt. Es zeigt sich kaum eine Änderung des Mineral-Wasser Verhältnisses, wenn man berücksichtigt, daß die Zunahme in der oberflächennahen Region vor allem auf den Verlust des CH_3OH zurückzuführen ist (ca. 4 %). Auch hier zeigen sich im Inneren keine Veränderungen.

Abb. 24 zeigt das CO_2 -Profil für KOSI-3. Die Probe wurde relativ lange erwärmt, so daß das Kohlendioxid fast ganz entwichen war. Nur in der Nähe der kalten Bodenplatte befand sich noch CO_2 , in Übereinstimmung mit der visuellen Inspektion. Aus dem Wert von ca. 20 % CO_2 am Boden der Probe (Abb. 24) wäre eventuell auf eine Anreicherung in der Tiefe zu schließen.

Abb. 25 zeigt im CO_2 -Profil für KOSI-4 den Verlust von CO_2 im oberen Teil der Probe und eine Anreicherung in einer tieferen Zone. Abb. 26 gibt die Veränderung quantitativ wieder. Von 51 % des CO_2 , das den oberen Teil der Probe verläßt, entweichen 33 % aus der Probe, 18 % aber wandern ins Innere.

Abb. 27 von KOSI-5 zeigt die Tiefentemperaturprofile von Methanol und CO_2 . In beiden Fällen wird Verlust in oberen Schichten und Anreicherung in tieferen beobachtet, wobei diese Zone für Methanol viel höher in der Probe als für CO_2 liegt. Quantitativ betrachtet (Abb. 28) haben von 53 % CO_2 des oberen Teils 46,5 % die Probe verlassen, 6,5 % sind ins Innere gewandert.

In allen drei Fällen (KOSI-3 bis -5) spiegelt sich die Anreicherung von CO_2 und Methanol im Befund der visuellen Inspektion wieder, d.h. im Auftreten von Kristalliten und der inneren Verhärtung der Proben. Die hier vorgelegten Untersuchungen sind der erste experimentelle Beweis einer Einwärtsdiffusion

von flüchtigen Bestandteilen in tiefere, kältere Schichten der Kometen-Analogmaterialien, die auf Grund theoretischer Berechnungen 1989 von Klinger und Espinasse (S.Espinasse 1898, Thesis, CNRS-LGGE Grenoble; S. Espinasse, J. Klinger, C. Ritz, B. Schmitt, 1989, ESA-SP-302, 185) gefordert wurden. Die Konsequenzen für den realen Kometen: Es besteht die Möglichkeit, daß sich über die normale Zusammensetzung hinaus durch Einwärtsdiffusion flüchtige Bestandteile im kalten Inneren anreichern und gefrorene Gasdepots bilden. Bei asymmetrischer Wärmeeinkopplung nach Abplatzen von Schichten oder Ecken kann es zu schnellen Sublimationsvorgängen kommen. Diese können einen Grund für die explosionsartige Emission von Gas und Staub bilden, die bei P/Halley beobachtet wurden. Darüber hinaus dürften sich die Rekristallisationszonen so anordnen, daß die leichterflüchtigen Verbindungen tiefer im Inneren als die schwererflüchtigen in einer Art von "Thermochromatographie" kondensieren. Dieser Effekt kann durch unterschiedliche Höhen der Kristallisationszonen des H_2O , CH_3OH , CO_2 und des im Anfang noch von der Präparation vorhandenen N_2 im tiefsten Teil der Probe nachgewiesen (Abb. 29).

Aus diesen Befunden ergibt sich auch die Warnung, zu voreilig von der Zusammensetzung der Gasphase (Koma) auf die des Kometenkerns zu schließen, da der Auf- oder Abbau der Depots im Inneren die quantitativen Zusammenhänge stören kann. Es muß in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß die vertikalen Temperaturprofile in der Mitte der KOSI-Proben (Spohn, Benkhoff, Inst. für Planetologie der Univ. Münster) einen scharfen Abfall der Temperatur auf ca. 125 K, der Sublimationstemperatur von CO_2 -Eis im Vakuum (10^{-4} mbar), an den Stellen zeigen (Abb. 30-34), wo auf Grund der visuellen Inspektion und des Schichtenprofils noch CO_2 vorhanden ist. Da die Einwärtsdiffusion mit einer Konzentrationserhöhung der flüchtigen Bestandteile einhergeht, wird das Vorwärtsschreiten der Temperaturfront in das Innere der Probe schrittweise verlangsamt. Es müssen immer größere Konzentrationen sublimiert werden. An Hand der vorliegenden Untersuchungen scheint die thermische Dynamik der Gesamtprobe beim Vorhandensein von ca. 15 % CO_2 Eis hauptsächlich auf dem Verhalten dieser flüchtigen Komponente zu beruhen, für das H_2O -Eis und Feststoffe eine relativ inerte Matrix bilden, jedenfalls in der Tiefe der Proben.

4. Bestimmung der Härte der KOSI-Proben

Die Härte der KOSI-Proben und der Standards wurde durch Bohren mit einem 5 mm dicken Stahlstab mit kugelförmigem Kopf unter Benutzung eines piezoelektrischen Kraftmessers (obere Schwelle 100 N) bestimmt. Der Stahlstab wurde

mit 0,2 mm/s in die Proben bewegt. Der Kopf bestand bei KOSI-3 bis -6 aus einem Teflonaufsatz um die Reibung zu erniedrigen. Bei KOSI-7 wurde eine massive Stahlstange benutzt. Diese Art von Messung kann nur qualitative Hinweise auf das Auftreten von Krusten und Verhärtungen geben. Für quantitative Bestimmungen wären aufwendige Konstruktionen und Eichungen, sowie ein völliger Umbau der Glove Box notwendig gewesen. An den Arbeiten von KOSI-4 und -5 war auch das Institut für Raumsimulation der DLR-Köln (Herr Kochan, Drs. Ratke, Hellmann) beteiligt. Im allgemeinen wurden in den KOSI-Proben mehrere Bohrungen entlang der Mittelachse vom unteren bis zum oberen Rand (relativ zum Sonnenstrahl) vorgenommen, um Härteprofile über die gesamte Probe zu erhalten.

Abb. 35 zeigt Tiefenprofile der Härte, die in der Probe von KOSI-4 in verschiedenen Abständen von der Mitte (nach oben) gemessen wurden. Es ist eine feste Kruste nahe der Oberfläche zu sehen, deren Stärke und Härte je nach Bohrort unsystematisch schwankt. Ebenfalls ist ab 8 cm Tiefe die Ausbildung einer zweiten inneren Kruste bzw. Verhärtung zu sehen, deren Stärke ähnlich wie die der oberen Kruste ist. Hier könnten allerdings auch Fehlmessungen durch Aufstauung des Materials am Boden eine Rolle spielen. Ein Vergleich mit KOSI-3 (Abb. 36) zeigt, daß dort aufgrund der längeren Bestrahlung eine sehr viel dickere und härtere Kruste an der Oberfläche gebildet wurde als bei KOSI-4, daß aber eine weitere Verhärtung im Inneren nicht stattfand. Die CO₂-Rekristallisation fand hier nur in der Nähe der Bodenplatte statt. Abb. 37 zeigt die Bohrstellen für KOSI-5 am Rande des I. und III. Quadranten der Probenschablone, Abb. 38 und Abb. 39 die dazu gehörenden Härtekurven. Hier ist ebenfalls die Bildung einer 2 bis 3 cm dicken Kruste an der Oberfläche und - diesmal eindeutig - Verhärtungen im Inneren der Probe bei etwa 7 bis 8 cm Tiefe zu sehen. Die Kurven zeigen ebenfalls unsystematische Schwankungen je nach Bohrort. Die oberen Krusten an den Rändern scheinen weniger stark zu sein als in der Mitte der Probe. Abb. 40 zeigt die Bohrungen bei KOSI-6 und Abb. 41 und 42 die dazu gehörenden Härteprofile. Es ist zu sehen, daß die inneren Krusten erheblich dicker und stärker sind als solche nahe der Oberfläche. Ihre Härte scheint über die ganze Probe relativ konstant zu sein, während die oberflächennahen Krusten in der Mitte stärker als am Rand der Probe sind. Abb. 43 zeigt die Bohrstellen für KOSI-7, Abb. 44 die dazugehörenden Härtekurven. Es handelt sich hier um provisorische, noch nicht korrigierte Werte. Auch hier wird die Ausbildung einer relativ weichen 2-3 cm dicken Kruste an der Oberfläche beobachtet. Im Bereich des Schüttmaterials am unteren Rand der Probe ist ihre Härte am geringsten. Die innere Verkrustung, die bei allen vorherigen Proben beobachtet wurde tritt hier nicht auf. Der

Anstieg der Kurven in Abb. 44 folgt recht gut dem Verlauf der Oberfläche, wie er bei der visuellen Inspektion ausgemessen wurde (Abb. 18).

Der Vergleich der Härtekurven von KOSI-3 bis 7 zeigt, daß sich durch Sublimation und partielle Rekristallisation des H_2O an der Oberfläche der KOSI-Proben 2-4 cm starke Krusten bilden. In der Tiefe der Probe führt die Rekristallisation des CO_2 ebenfalls zu einer Verhärtung, die mit dem CO_2 -Gehalt in Richtung auf den Kaltboden etwas abnimmt. Diese Krustenbildung verläuft bevorzugt in Proben mit hohem Feststoffanteil (KOSI-6) und kaum in Proben mit geringem Mineralgehalt (KOSI-7 und Vortest). Im ersten Fall kristallisiert das CO_2 zwischen den Staubkörnern und verbindet sie, im zweiten Fall bildet es Kristallite, verbindet aber nicht die Wasserkristalle miteinander. Dieses Verhalten ist symptomatisch für die Kokristallisation von CO_2 mit H_2O oder NH_3 . Werden Gasmischungen verschiedener Zusammensetzung im Vakuum langsam (1×10^{-6} Mol/min) auf 77 K kalte Finger kondensiert, so scheiden sich bei den meisten Mischungen große Teile des CO_2 als Cluster ab, nur ein geringer Teil bildet Mischkristalle (E. Biel, E. Langenscheidt, K. Roessler, J. Phys. Chem., submitted). Für die realen Kometen bedeutet dieses, daß bei dem hohen erwarteten Anteil an mineralischen und organischen Feststoffen eine gute Einlagerung flüchtiger Komponenten (CO, CO_2, CH_4 , etc.) in der Tiefe der Probe unter Bildung von inneren Krusten stattfinden kann.

Die Position und Stärke der Verhärtung in den KOSI-Experimenten entsprechen völlig den Ergebnissen der visuellen Inspektion bzw. den CO_2 -Tiefenprofilen und den Temperaturprofilen. Interessant ist noch die Beobachtung, daß die Kristallitbildung einen großen Teil des Materials erfaßt, also nicht nur von der (dynamischen) Innendiffusion aus höheren Schichten, sondern auch von der (statischen) Sublimation und Rekondensation in Mikrobereichen bewirkt werden könnte.

5. Entwicklungen zur VUV-Bestrahlung

Für die im weiteren Verlauf der KOSI-Experimente vorgesehenen Untersuchungen zur Chemie der Probenmaterialien, insbesondere bei einem "dedizierten Chemieexperiment" wäre eine künstliche Sonne notwendig, die das ganze Sonnenspektrum, insbesondere den Vakuum-Ultraviolett-Teil von 200 bis 120 Nanometer Wellenlänge (6,2 bis 10,3 eV, Abb. 45) einschließt. Photonen dieser Energie sind für die meisten Photolysereaktionen unerläßlich. Abb. 46 zeigt nun aber, wie das Spektrum der "Sonne" der Raumsimulationskammer von dem der wirklichen

Sonne abweicht. Es sind hier vor allem die Quarzlinen und die partielle Strahlführung durch Luft, die zu einem Abschneiden aller Wellenlängen unterhalb 250 Nanometer führen. Es wurde daher eine Einrichtung entwickelt, die es erlaubt bei den KOSI-Experimenten zumindest einen Teil der Probe (Spot) mit UV-Licht zu bestrahlen. Abb. 47 zeigt den schematischen Aufbau. In etwa 1,2 bis 1,5 m von der Oberfläche der KOSI-Probe in der Raumsimulationskammer befindet sich ein Edelstahlbehälter mit einer VUV-Quelle, die einen ca. 6 cm großen Fleck beleuchten kann. Dieser Topf muß sich außerhalb des Lichtstrahls der Sonne befinden, um die Probe nicht abzuschatten. Details dieses Behälters sind in Abb. 48 gezeichnet. Die Quelle, eine Hamamatsu L1835, befindet sich vakuumdicht in dem Stahltopf. Ihr ist eine MgF_2 -Linse vorgeschaltet, die den recht divergenten Strahl auf die Probe fokussiert. Das Spektrum der Quelle ist in Abb. 49 gezeigt. Zwei Schlauchleitungen für das Umpumpen des Kühlmittels Methanol bei 10°C und die Stromversorgung werden durch einen 6 m langen Stahlschlauch aus dem Oberteil der Raumsimulationskammer geführt. Die Ausführung ist in Abb. 50 gezeigt: vakuumdichte Schlauch- und Stromdurchführungen und ein Pumpenanschluß mit dem der Schlauch und das Containment auf Vorvakuum (10^{-2} mbar) evakuiert werden können. Die Quelle funktionierte beim Vortest zu KOSI-7 einwandfrei, wurde aber beim eigentlichen Experiment nicht eingesetzt, weil die extrem schnelle Abtragung der Oberfläche der Probe keine konstante Bestrahlungsgeometrie zuließ. Der Einsatz dieser Quelle ist nur bei statischen Oberflächen, also geringer thermischer Dynamik sinnvoll. Dies ist bei der Planung des "dedizierten Chemieexperiments" zu berücksichtigen. Beim Vortest zeigte sich, daß schon nach 3 h bei 1,3 SC die MgF_2 -Linse zu fast 70 % mit dunklen Probenemissionen bedeckt war. Es wurde daher das in Abb. 48 gezeigte 20 cm lange Rohr vorgesetzt. Am Ende von KOSI-7 war dann mit dieser Vorsichtsmaßnahme nur noch etwa 3 % der Linse mit Staubpartikeln bedeckt, so daß insbesondere im Hinblick auf weniger aktive KOSI-Proben keine weitere Schutzmaßnahmen getroffen werden mußten.

In Vorbereitung stärker chemisch orientierter Experimente wurde im Institut für Chemie 1 der KFA-Jülich, die in Abb. 51 und 52 gezeigte Tieftemperaturkammer für VUV-Bestrahlungen der Einzelkomponenten und der Mischungen der KOSI-Materialien entwickelt. Die verwendete Quelle ist dieselbe wie oben erwähnt; eine MgF_2 -Linse sorgt für Fokussierung auf einem mit LN_2 kühlbaren Probenhalter. Das Vakuum der Kammer ist $< 10^{-6}$ mbar und erlaubt daher die Messung der bei der Photolyse entstehenden Gase über ein Quadrupol-Massenspektrometer. Ende Januar 1991 wurden die Versuche mit Bestrahlungen der Einzelkomponenten der KOSI-Versuche: Dunit, Montmorillonit, Kerogen und Aktivkohle begonnen. Sie sollen mit H_2O - CO_2 -Eis und Mischungen mit den festen

Bestandteilen fortgesetzt werden. Die Messung der bestrahlten festen Proben erfolgt zunächst über FTIR-Reflexionsspektroskopie und HPLC mit UV-Fluoreszenzdetektoren.

Die Übernahme der VUV-Bestrahlungstechniken stellt einen wesentlichen Schritt in Richtung der Kometenchemie dar.

6. Spektroskopische und chemische Untersuchungen an einzelnen Probenkomponenten

Die begonnene Untersuchung der VUV-Bestrahlung auf die Probenmaterialien macht die Entwicklung von Analysemethoden notwendig, die über die Bestimmung der groben Zusammensetzung hinaus auch feine chemische Veränderungen sowohl der festen wie auch der flüchtigen Bestandteile messen können.

In einem ersten Ansatz wurden einige der verwendeten mineralischen Bestandteile wie Kaolinit (China Clay Supreme, Cornwall), Olivin (Dunit, Aheim-Norwegen) und Montmorillonit (ASB-Betonit) auf ihr optisch spektroskopisches Verhalten im Bereich von 0,2 bis 50 Mikrometer Wellenlänge untersucht und miteinander verglichen. Es wurden folgende Techniken angewandt:

1. Transmission in KBr-Pillen;
2. diffuse Reflexion mit Ulbricht-Kugel im VIS und NIR oder Praying-Mantis-Unit im IR;
3. ATR (attenuated total reflection);
4. Spiegelreflexion;
5. photoakustische Detektion;
6. Infrarot-Emission.

Es wurden u.a. ein Nicolet 520 FTIR und ein Nicolet FTRAMAN Gerät eingesetzt.

Abb. 53 bis 58 zeigen FTIR Spektren der drei Mineralien in Transmission bzw. mit dem photoakustischen Detektor gemessen. Es ist zu sehen, daß letztere Spektren fast die Präzision der klassischen Transmissionsspektren haben. Sie umgehen aber das Einbetten in Substrate wie z.B. KBr. Die gute Auflösung kann in Abb. 59 besonders im OH-Bereich gezeigt werden anhand der Transmissionsbanden und der photoakustischen Banden von China Clay Supreme. In Abb. 60 sind verschiedene Reflexionsmethoden miteinander verglichen, wobei die Auflösung der ATR-Aufnahme an die der oben beschriebenen Spektren herankommt. Diffuse- und Spiegelreflexion, sowie IR-Emission zeigen dagegen etwas geringere

Auflösung. Somit bietet sich für Untersuchungen an kleinen Substanzmengen insbesondere der photoakustische Detektor an. Ein ähnlicher Vergleich an ASB-Bentonit (Abb. 61) zeigt sogar, daß die photoakustische Methode allen anderen spektroskopischen Techniken überlegen ist.

Die FTRAMAN-Spektren der Mineralpulver sind wenig aussagekräftig, da die Mineralien im allgemeinen schlechte Ramanstreuer darstellen (Abb. 62).

Das FTIR Spektrum des in KOSI-7 eingesetzten Kerogens bei RT zeigt Abb. 63. Die z.T. sehr charakteristischen Banden erlauben eine einfache Kontrolle wesentlicher Veränderungen bei der Bestrahlung. Es zeigte sich auch, daß das Einbringen von Kerosen in das Probenmaterial von KOSI-7 bei den Reflexionspektren eine Rotverstärkung bewirkte, ein Effekt der auch bei realen Kometen beobachtet wurde und auf eine hohe Konzentration organischen Materials an der Oberfläche hindeuten könnte. Die Spektren in Abb. 64 wurden zusammen mit Herrn Oehler (Inst. für Optoelektronik, DLR-Oberpfaffenhofen) in der Glove Box aufgenommen. Es handelt sich um eine vorläufige noch nicht korrigierte Version.

Für die Aufnahme von Kaltspektren außerhalb der Glove Box wurden für die IR- und FTIR-Geräte spezielle Glove Boxen mit N₂ Spülung und LN₂ gekühlte Probenhalter entwickelt (Abb. 65).

Im Berichtszeitraum wurden ferner HPLC- und GC-Techniken entwickelt, die in Zukunft zur Analyse chemischer Produkte der KOSI-Experimente eingesetzt werden können. Die Untersuchung der natürlichen Isotopenverteilung an der Probe von KOSI-3 ergab, daß schon beim Sprühen der Suspension in LN₂ eine leichte Anreicherung der schwereren Isotope zu beobachten war. Der ¹⁸O/¹⁶O-Wert ändert sich von -49,9 auf -45,1 ‰, der D/H-Wert von -7,26 auf -6,8 ‰. Eine Probennahme in der Tiefe von KOSI-3 ergab folgende Werte:

Tabelle 7 Isotopenverhältnisse in der bestrahlten Probe von KOSI-3
(Wasserproben)

Schichttiefe von Oberfläche, cm	¹⁸ O/ ¹⁶ O ‰	D/H ‰
0 - 4	- 12,6	+ 3,52
4 - 8	- 51,4	- 7,07
8 - 12	- 29,1	- 2,23

Es zeigt sich also eine deutliche Anreicherung im oberen und im unteren Teil der Probe (H_2O -Sublimation, CO_2 -Abdiffusion).

7. Schlußbemerkung

Im Berichtszeitraum ist es gelungen, die Methoden zur Präparation und chemischen Analytik des Probenmaterials zu verbessern. Es wurden z.T. gegen anfänglichen Widerstand der an den KOSI-Experimenten beteiligten Physiker organische Komponenten in die bis dato nur aus H_2O - CO_2 -Eis und mineralischen Beimengungen bestehenden KOSI-Proben eingeführt. Die Methoden der Kaltbehandlung der Kometen-Analogkörper, der Probennahme und Kaltanalytik wurden verfeinert und systematisch angewandt. Das Ergebnis war ein besseres Verständnis des Prozesses der Einwärtsdiffusion flüchtiger Komponenten in Kaltkörper und ihrer Kondensation zu Kristalliten oder inneren Krusten, die bisher nur theoretisch behandelt worden waren und von Bedeutung für das Verständnis der Dynamik von Kometen sind. Die erstmalige Hereinnahme von Kerogen in die Probe von KOSI-7 und die Entwicklung von VUV-Bestrahlungstechniken sowie von optisch-spektroskopischen Untersuchungsmethoden eröffnet den Weg zum "dedizierten Chemieexperiment", evtl. KOSI-10.

Abbildungen

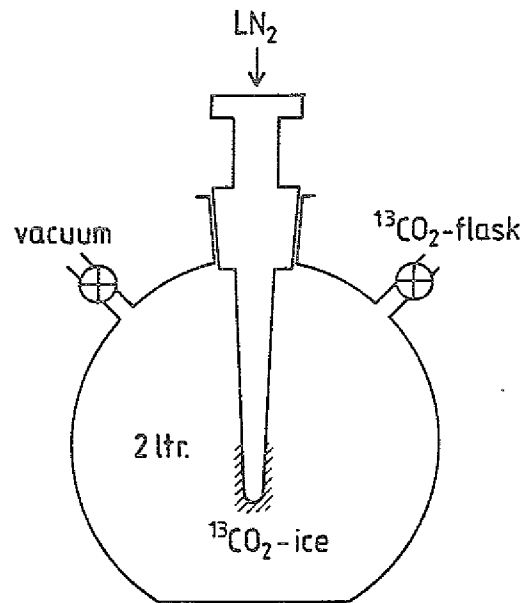


Abb. 1 Kondensationsgefäß für $^{13}\text{CO}_2$

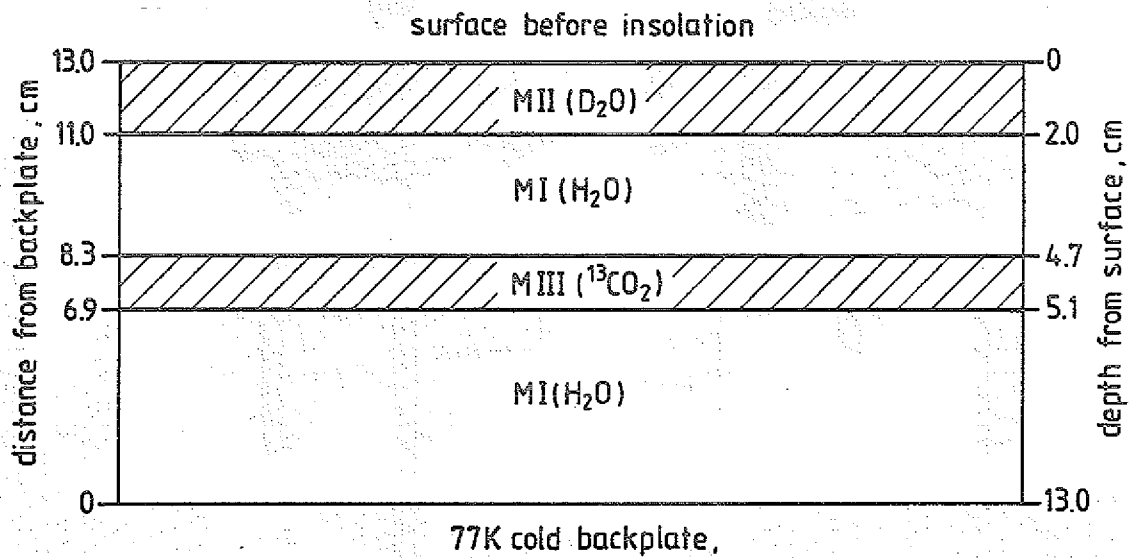


Abb. 2 Schichtung der markierten Materialien MI-MIII bei KOSI-4

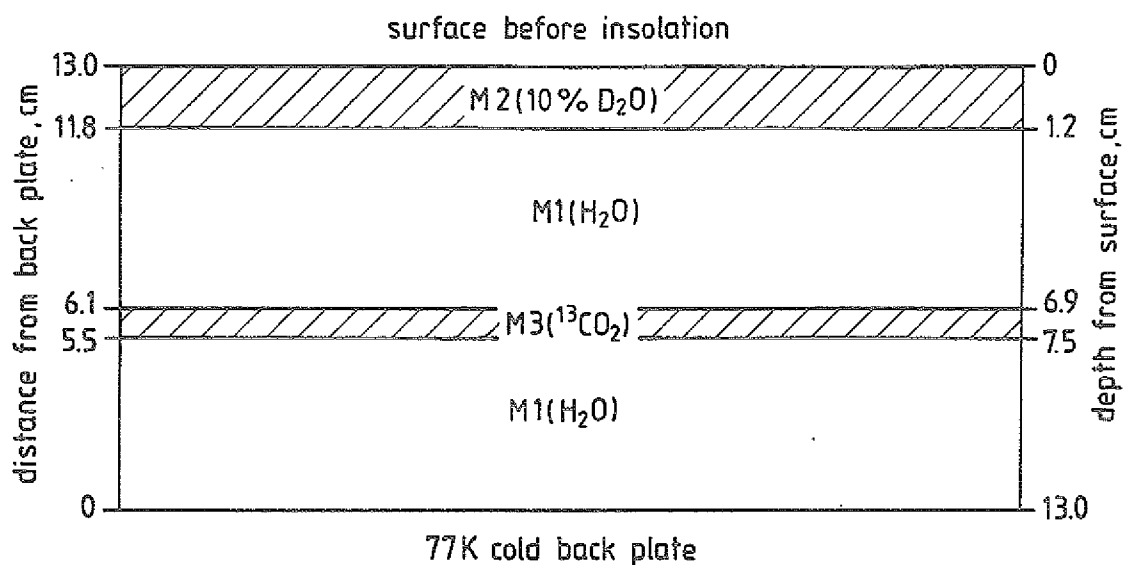


Abb. 3 Schichtung der markierten Materialien M1-M3 bei KOSI-5

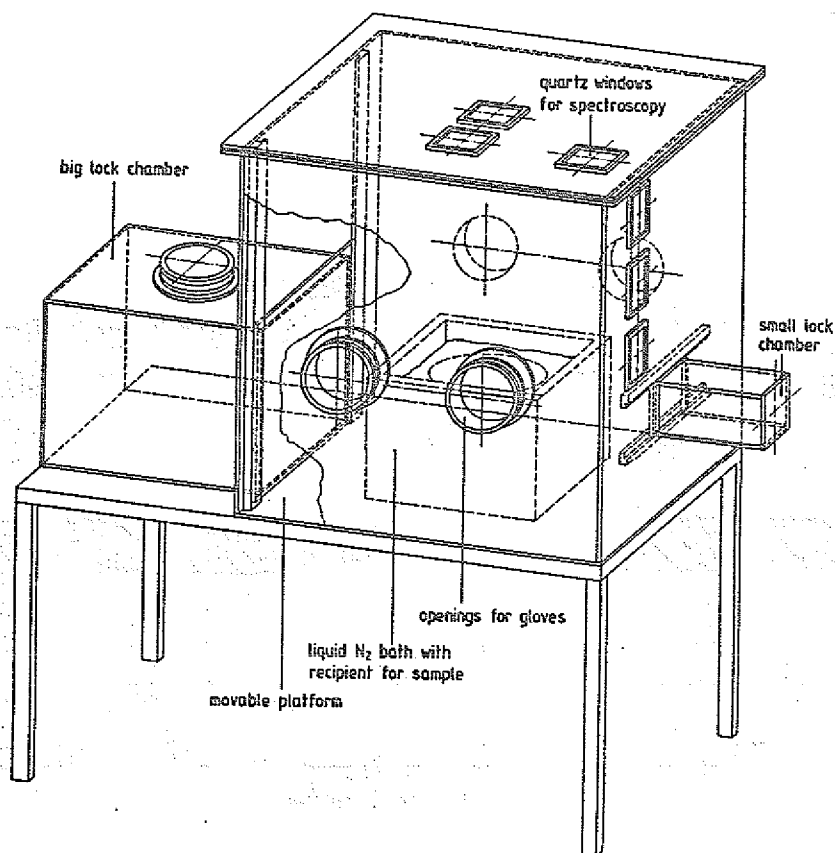


Abb. 4 Schematische Zeichnung der bei KOSI-3 bis -6 verwendeten Glove Box (80 cm x 80 cm x 80 cm)

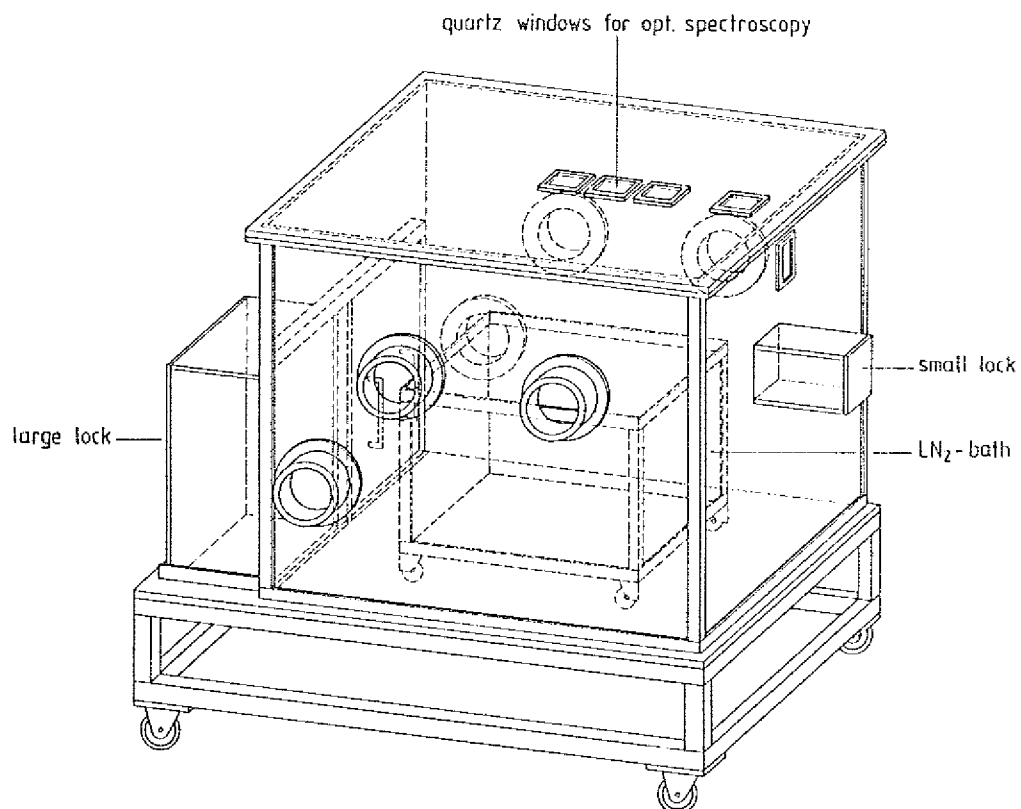


Abb. 5 Schematische Zeichnung der neuen bei KOSI-7 eingesetzten Glove Box (1.3 m x 1.3 m x 1.2 m)

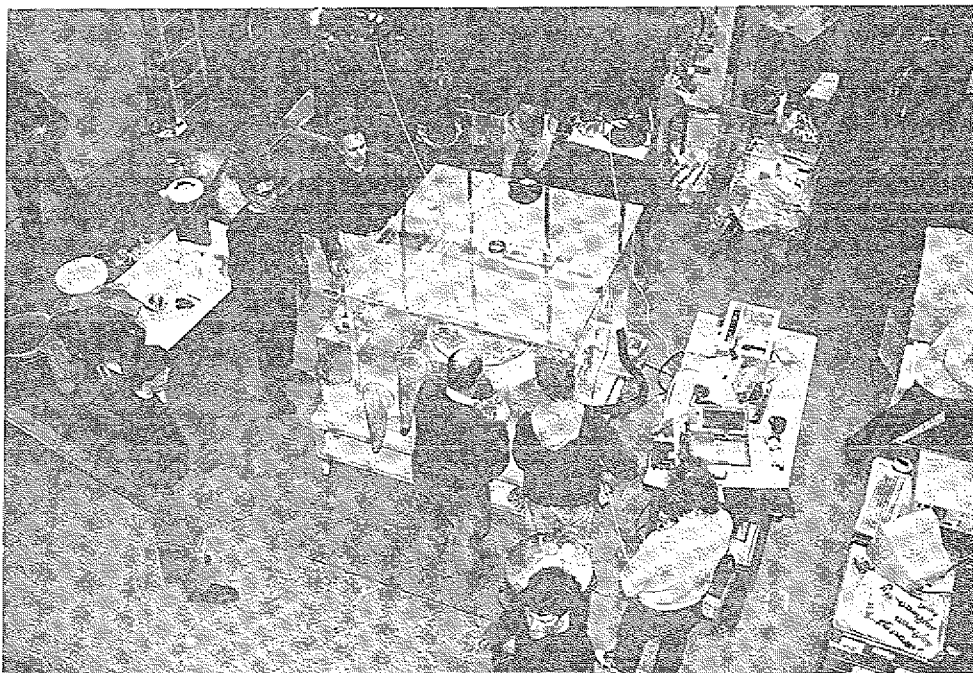


Abb. 6 KOSI-7 Probe im LN₂ Bad der neuen Glove Box

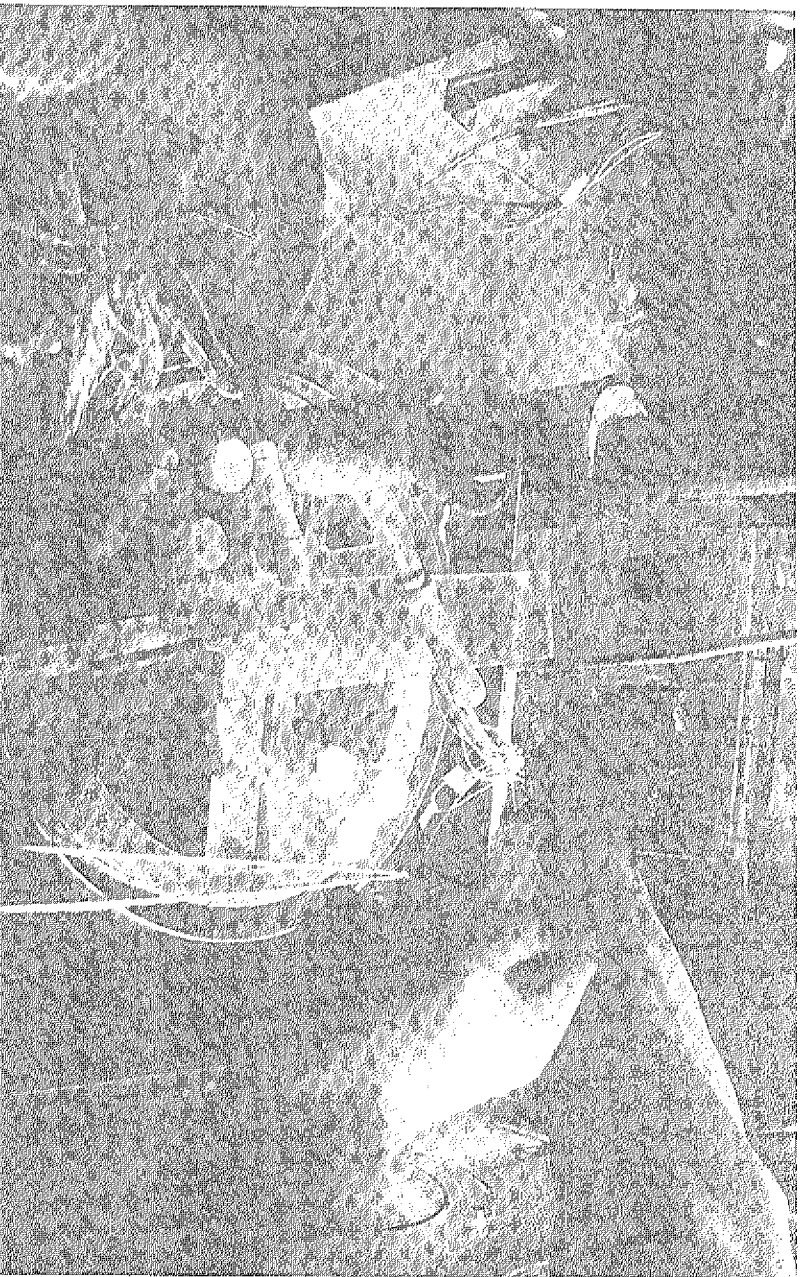


Abb. 7 Probenentnahme in der Glove Box bei KOSI-5

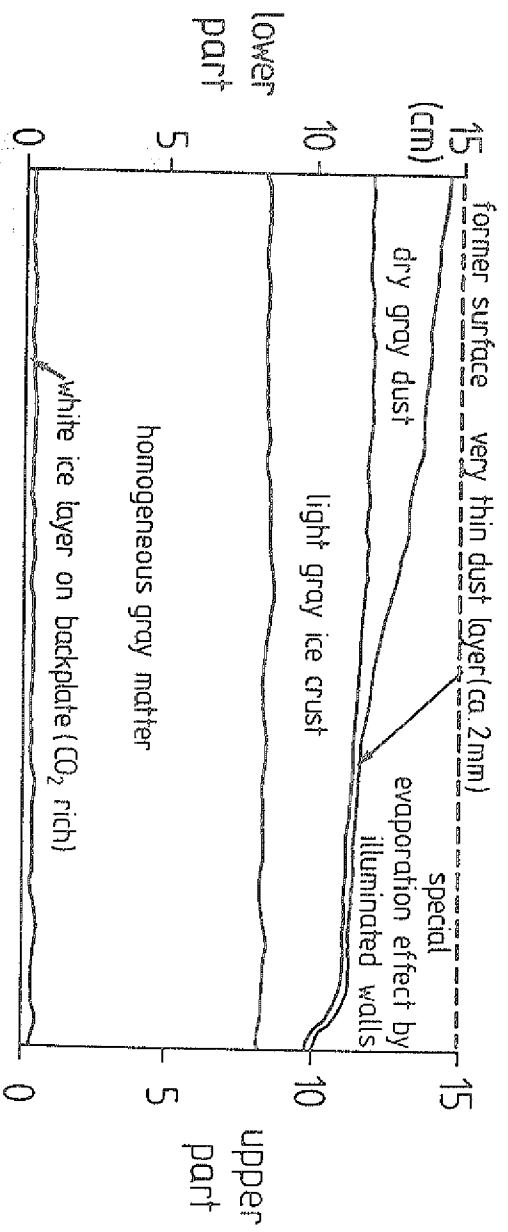


Abb. 8 Querschnitt durch die Probe KOSI-3 nach der Bestrahlung (links die untere, rechts die obere des im Sonnenstrahl geeigneten Probenstoffes)

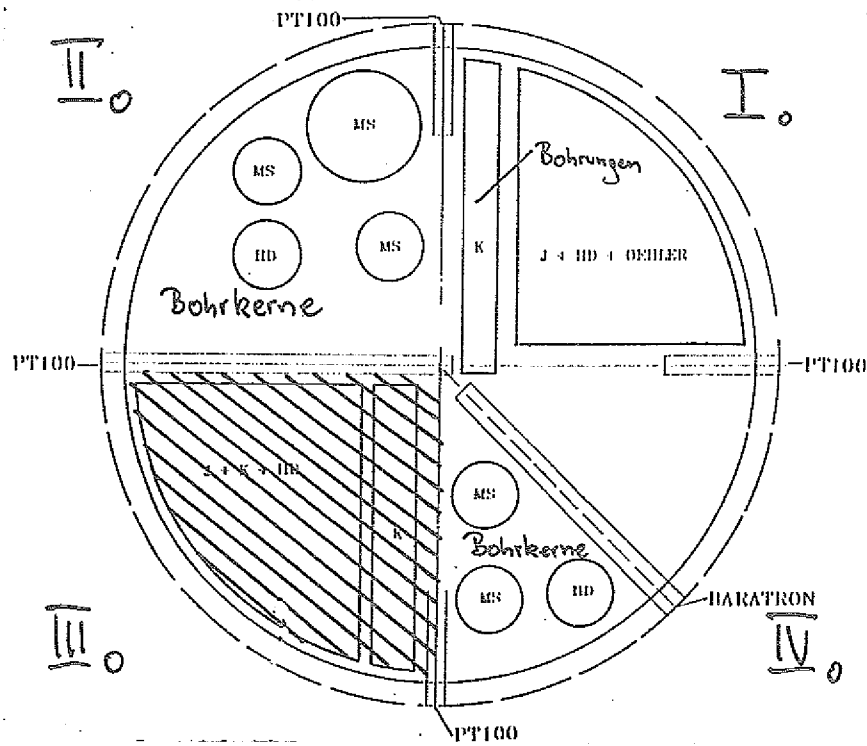


Abb. 9 Lage der Probennahmen bei KOSI-4 im III. Quadranten der Schablone

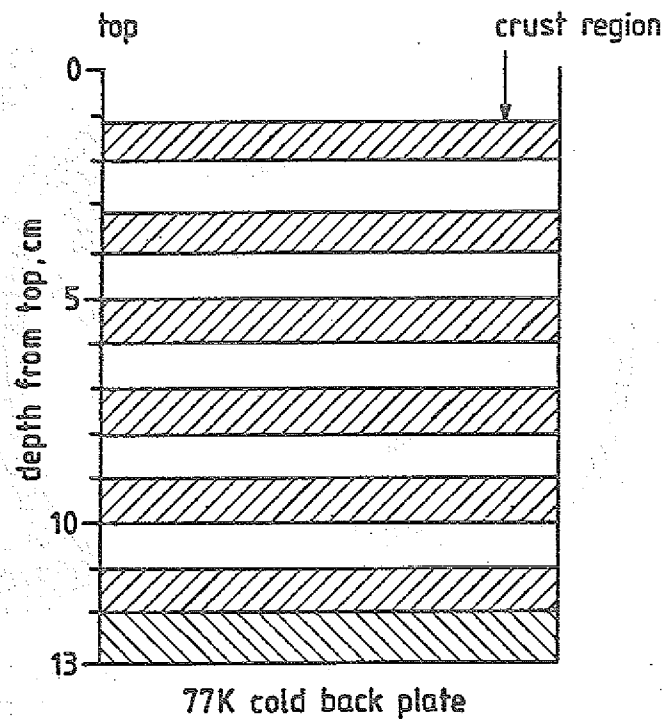


Abb. 10 Schichtung der Probennahme bei KOSI-4; es wurde jeweils jede zweite cm - Schicht (schraffiert) entnommen

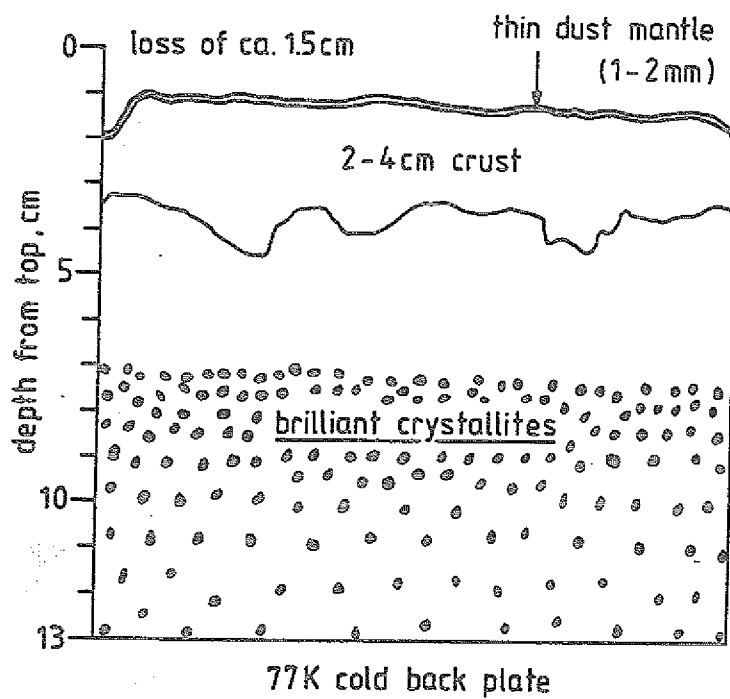


Abb. 11 Querschnitt durch die Probe KOSI-4 nach der Bestrahlung

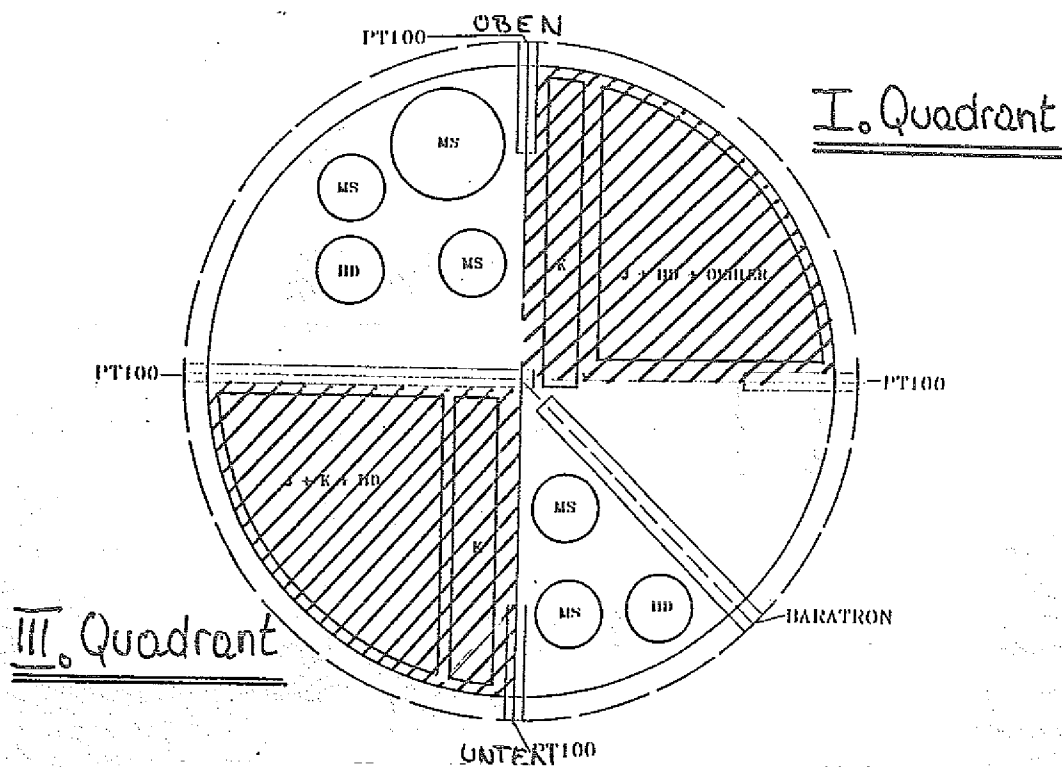


Abb. 12 Lage der Probennahmen bei KOSI-5 im I. und III. Quadranten der Schablone

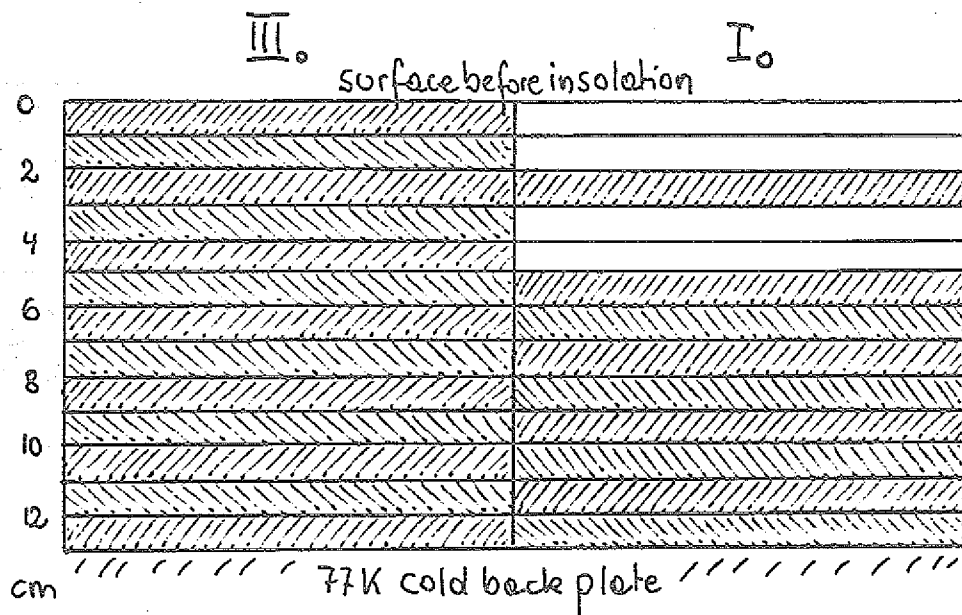


Abb. 13 Schichtung der Probennahmen bei KOSI-5; die entnommenen Schichten sind schraffiert

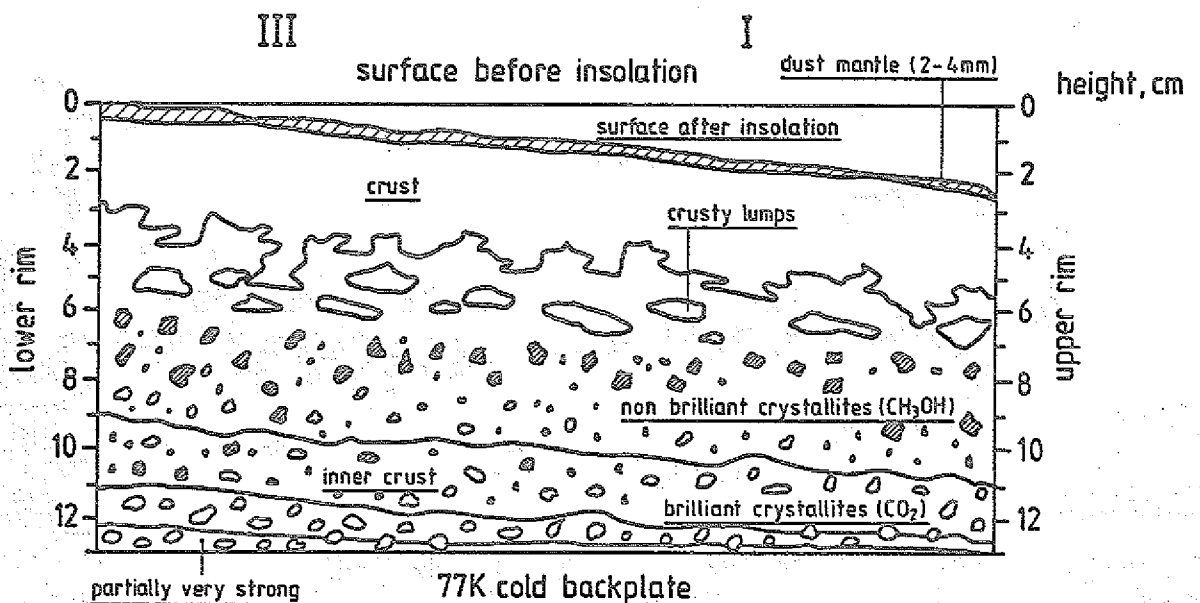


Abb. 14 Querschnitt durch die Probe KOSI-5 nach der Bestrahlung

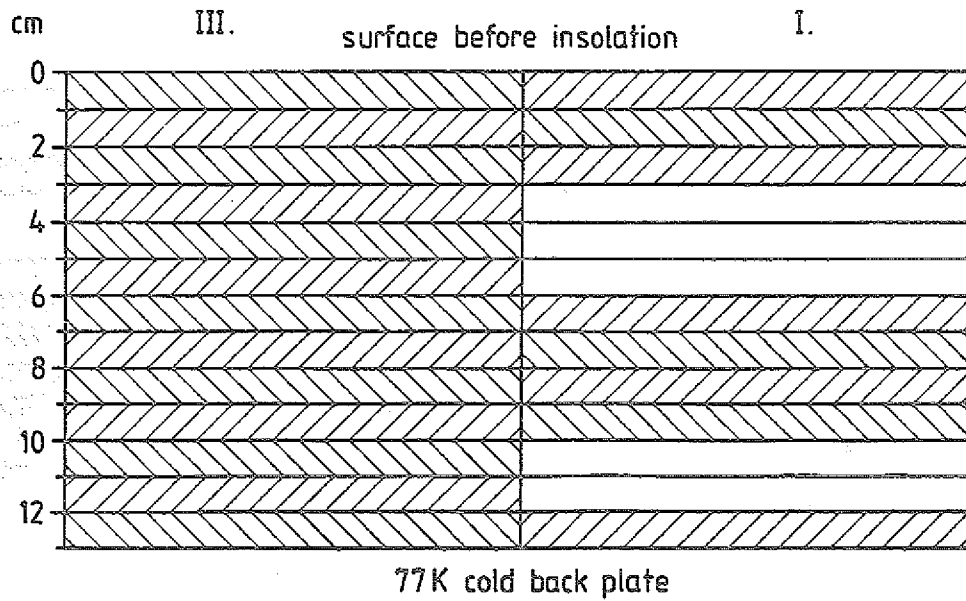


Abb. 15 Schichtung der Probennahmen bei KOSI-6; die entnommenen Schichten sind schraffiert

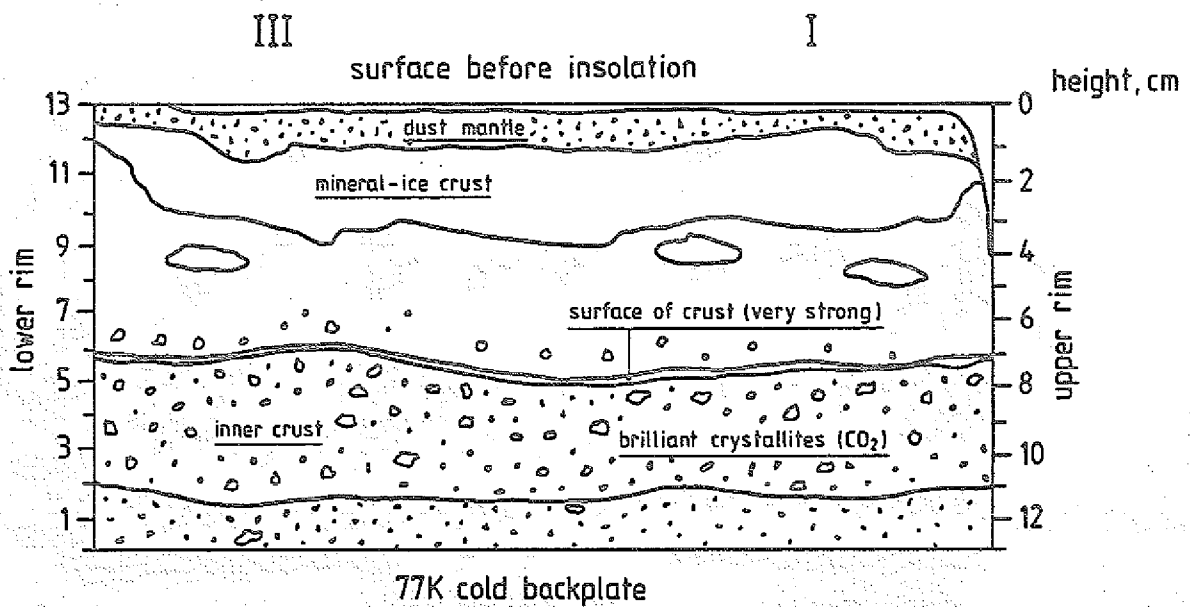


Abb. 16 Querschnitt durch die Probe KOSI-6 nach der Bestrahlung

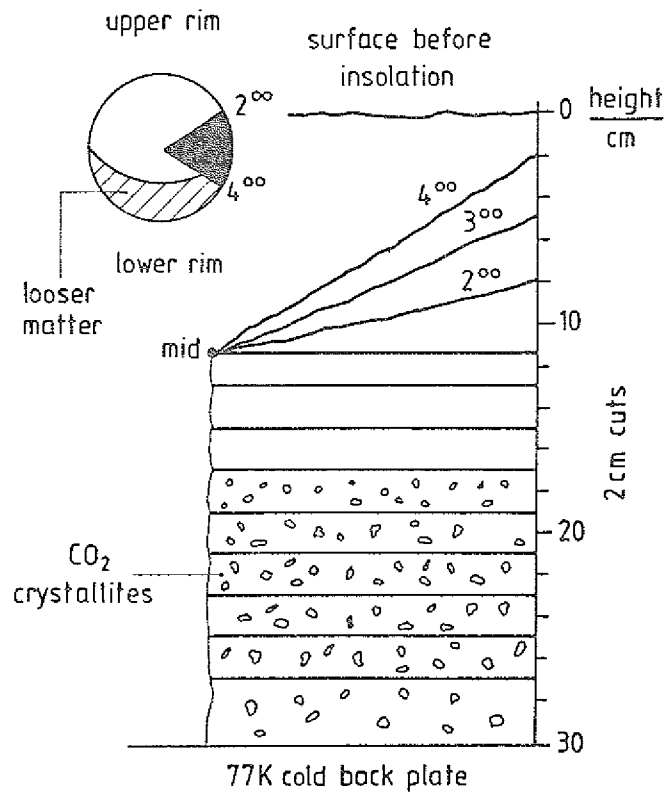


Abb. 17 Lage und Schichtung der Probennahme bei KOSI-7

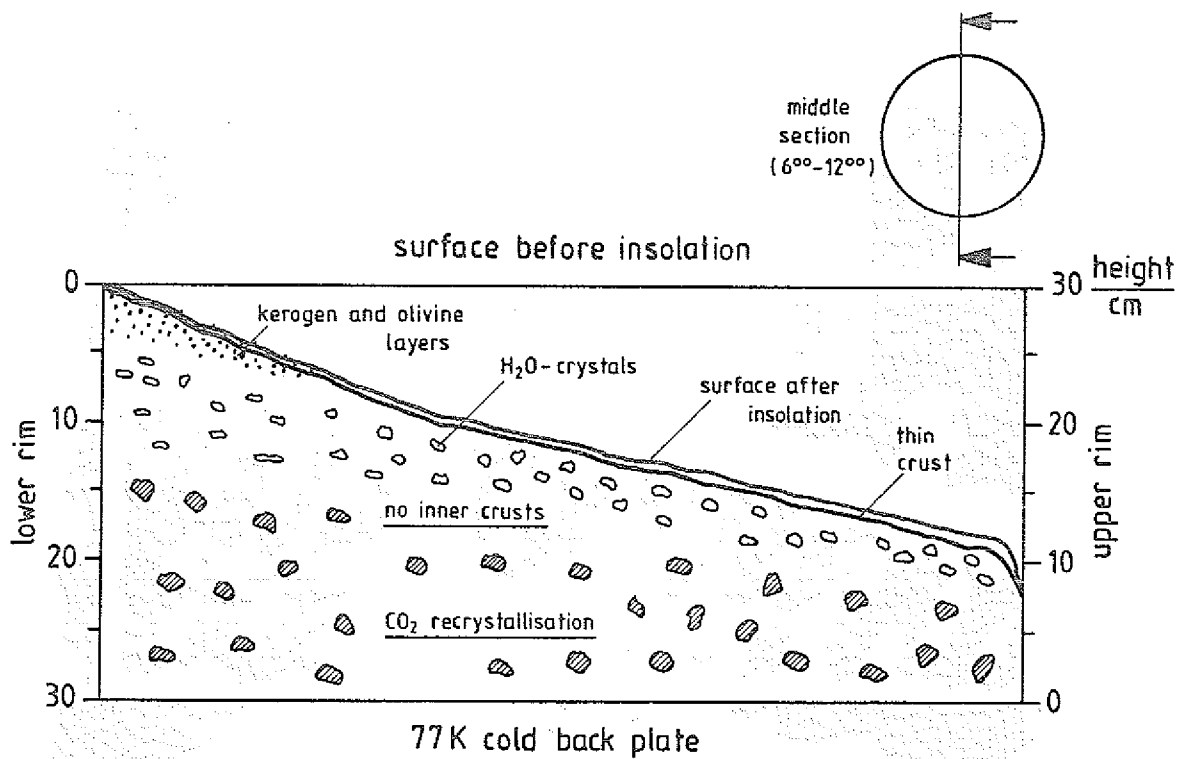


Abb. 18 Querschnitt durch KOSI-7 nach der Bestrahlung (Schnitt in der Mitte)

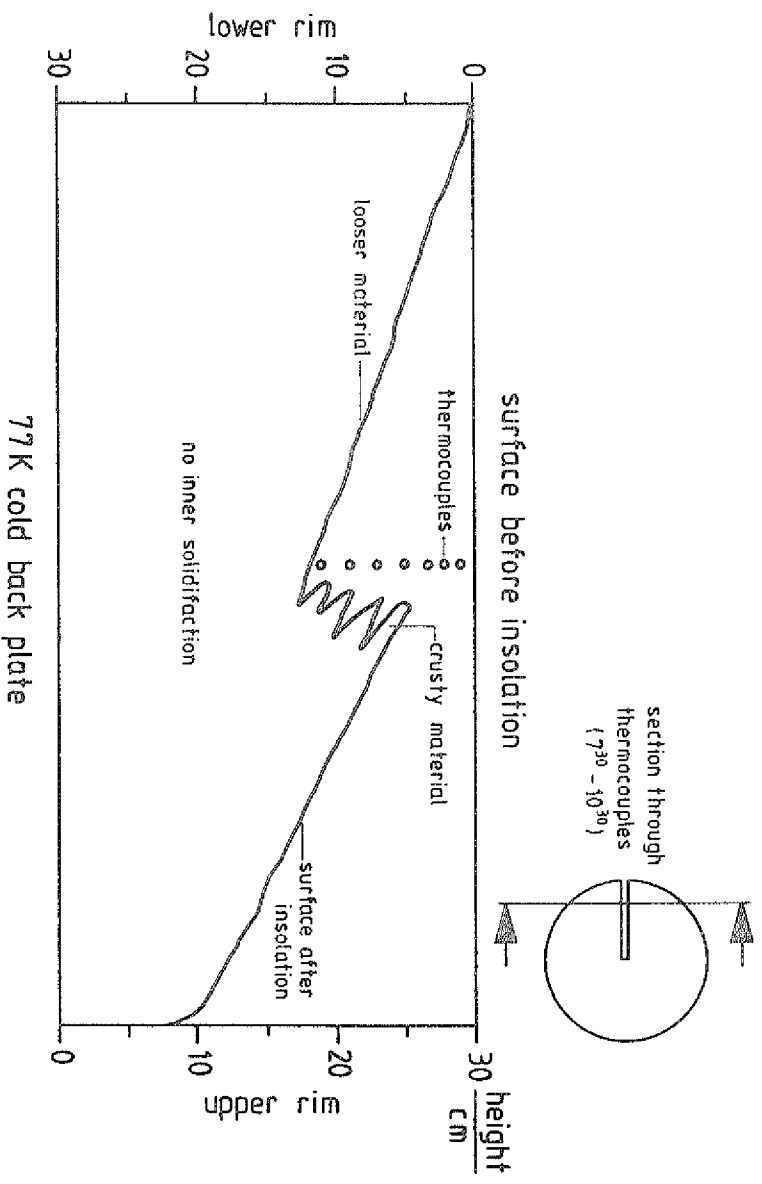


Abb. 19 Querschnitt durch KOSI-7 nach der Bestrahlung (Schnitt über die vertikalen Thermoelemente)

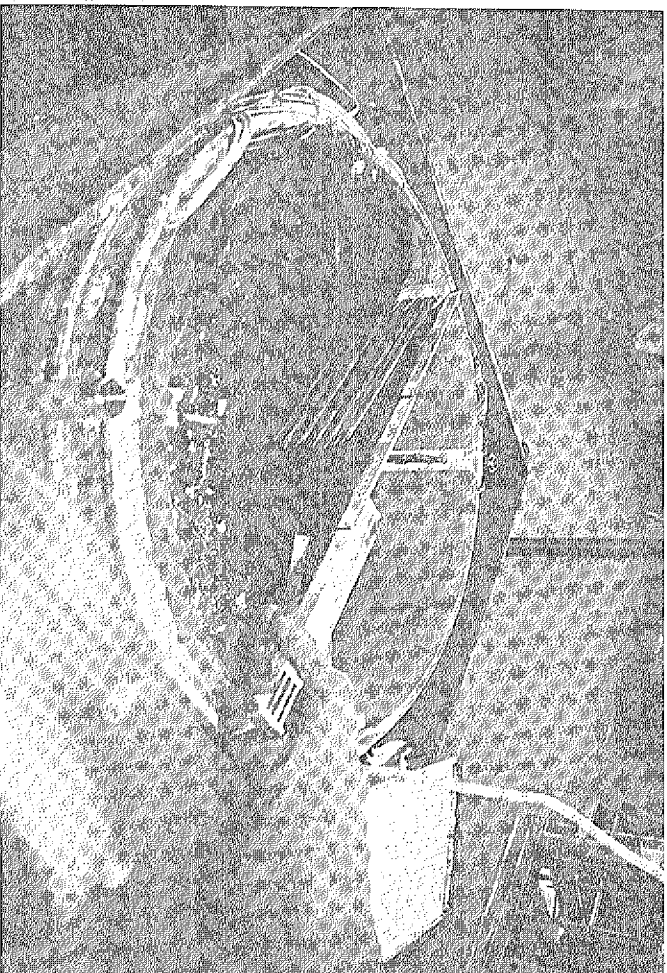


Abb. 20 Oberfläche von KOSI-7 nach der Bestrahlung

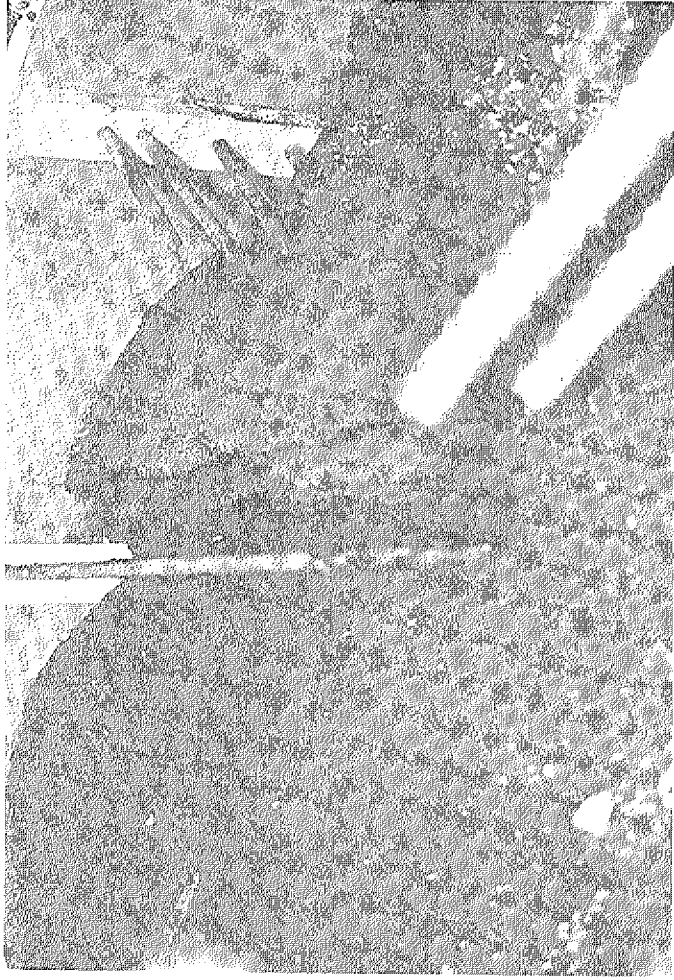


Abb. 21 Oberfläche von KOSI-7 nach der Bestrahlung

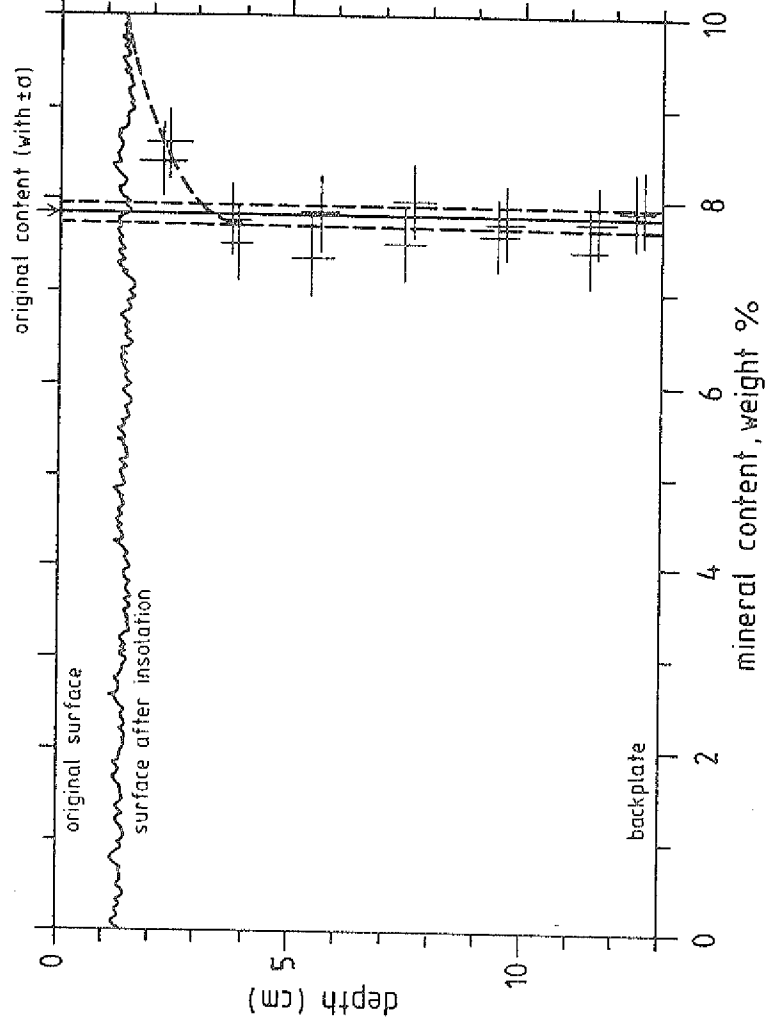


Abb. 22 Gehalt an Feststoffen der KOSI-4 Probe nach der Bestrahlung als Funktion der Tiefe

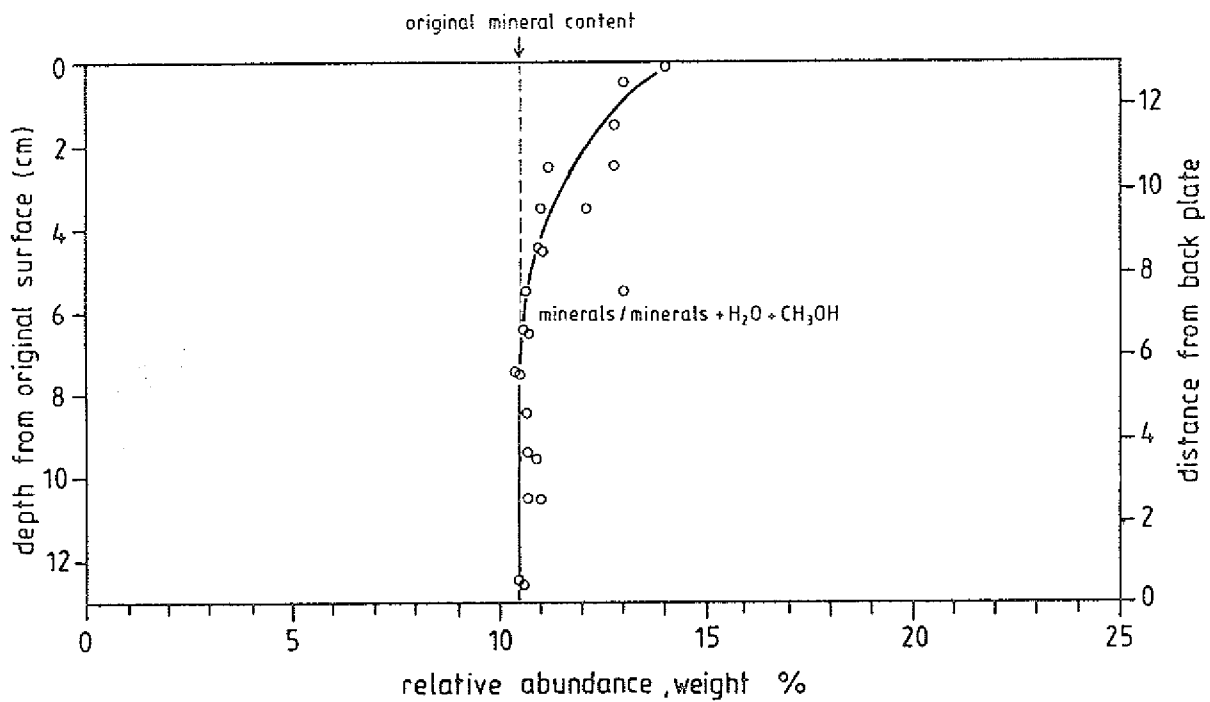


Abb. 23 Gehalt an Feststoffen der KOSI-5 Probe nach der Bestrahlung als Funktion der Tiefe

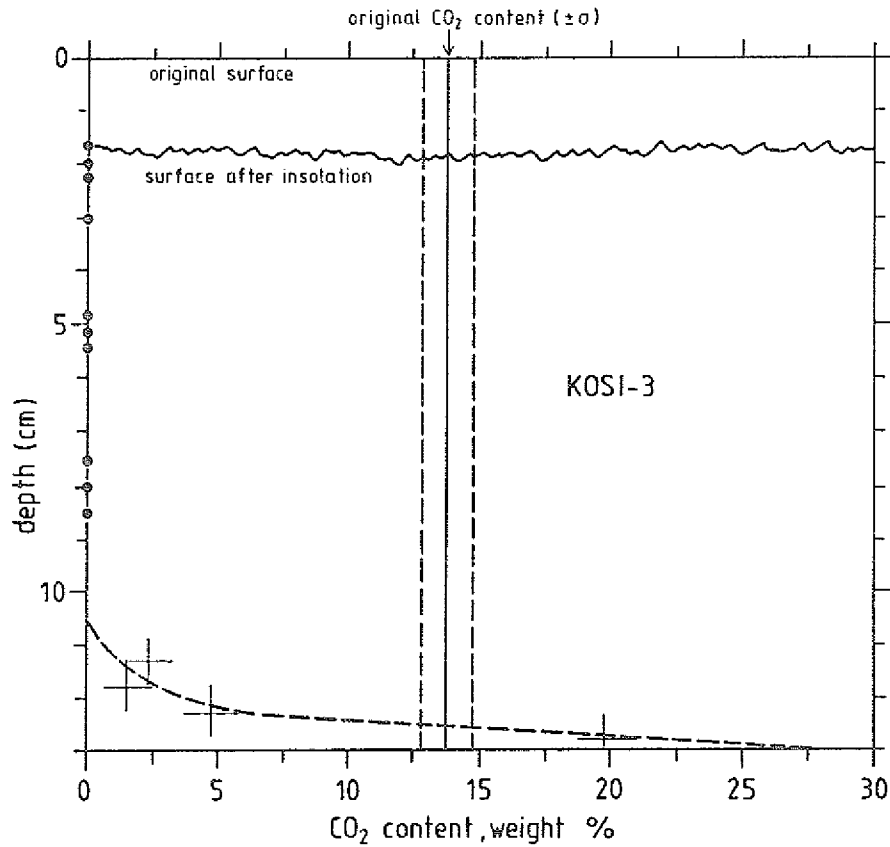


Abb. 24 CO₂-Profil für KOSI-3 nach der Bestrahlung

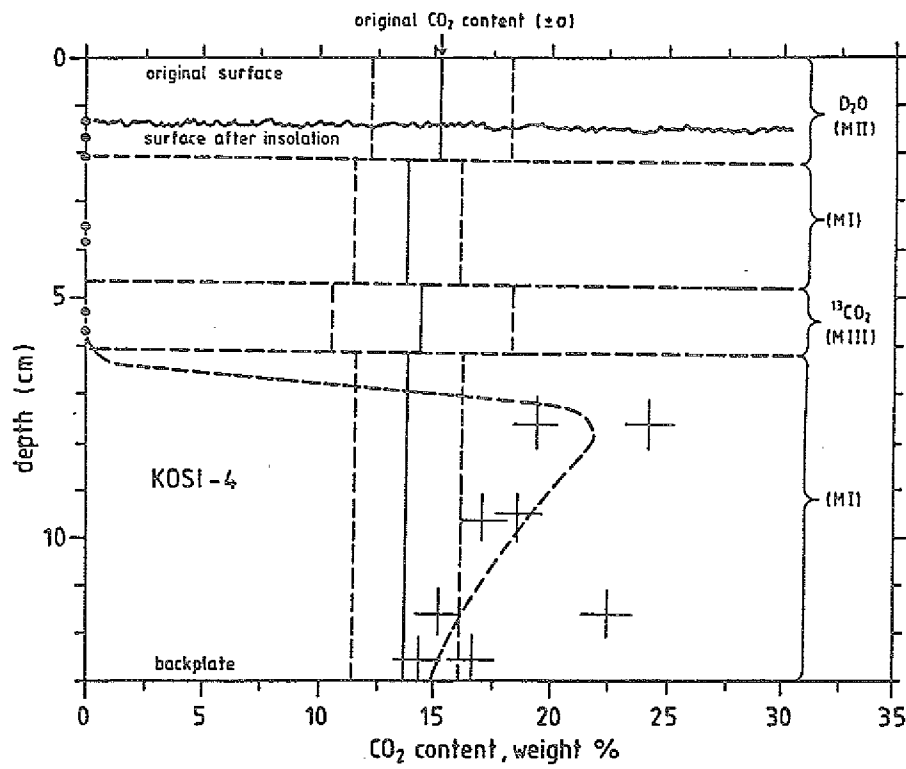


Abb. 25 CO₂-Profil für KOSI-4 nach der Bestrahlung

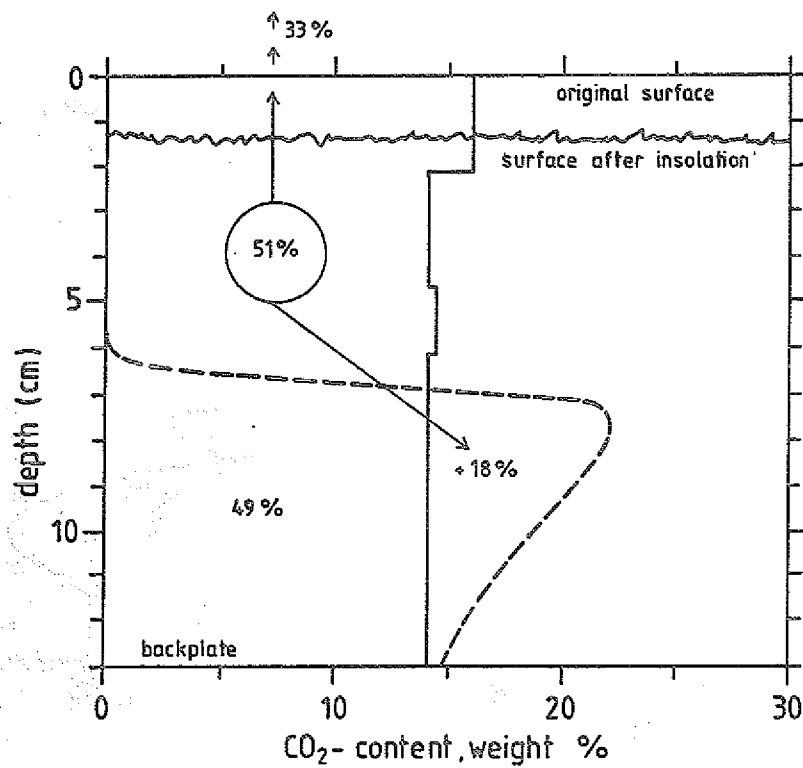


Abb. 26 Quantitative Veränderung des CO₂-Gehaltes in KOSI-4 nach der Bestrahlung

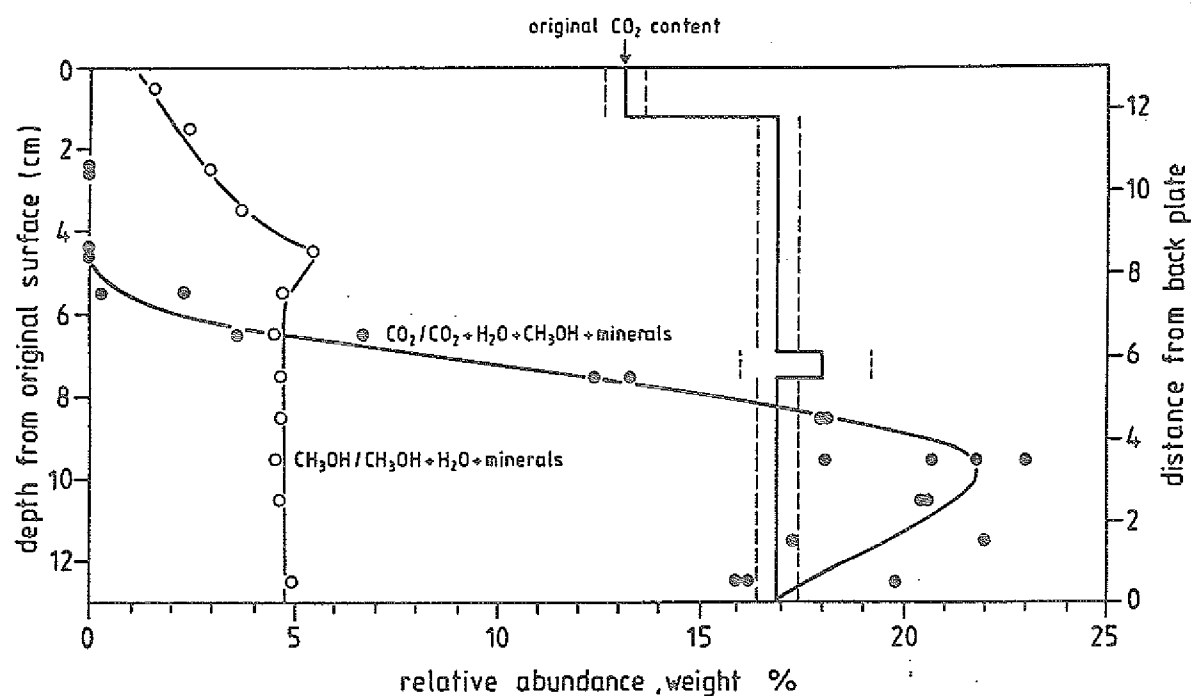


Abb. 27 CO₂-Profil für KOSI-5 nach der Bestrahlung

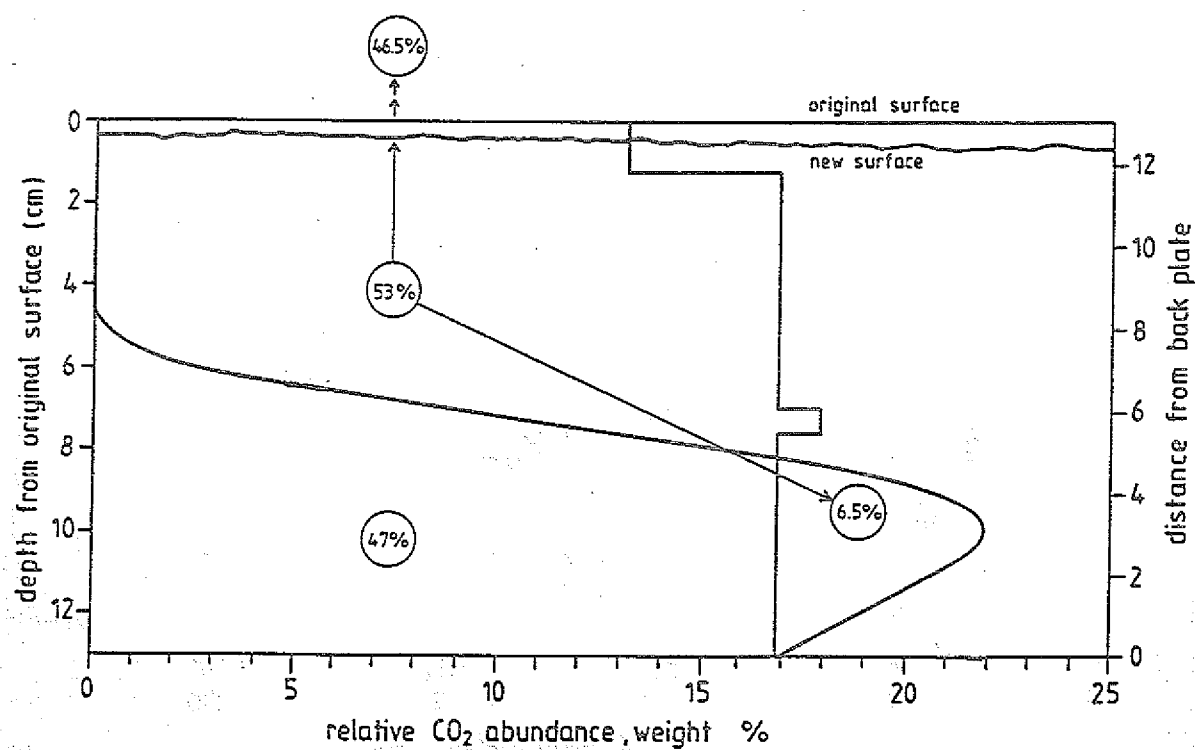


Abb. 28 Quantitative Veränderung des CO₂-Gehaltes in KOSI-5 nach der Bestrahlung

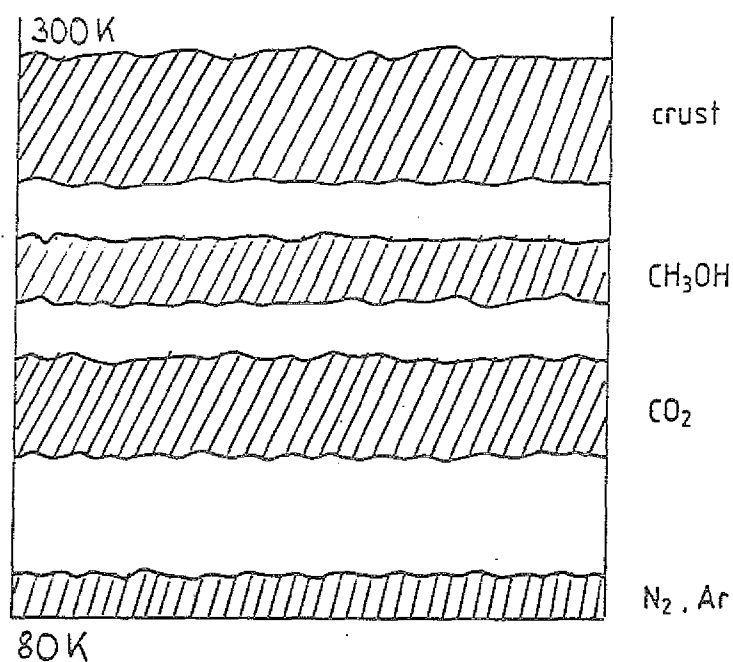


Abb. 29 "Thermochromatographie" der flüchtigen Bestandteile nach Innendiffusion und Rekristallisation in der bestrahlten Analogprobe

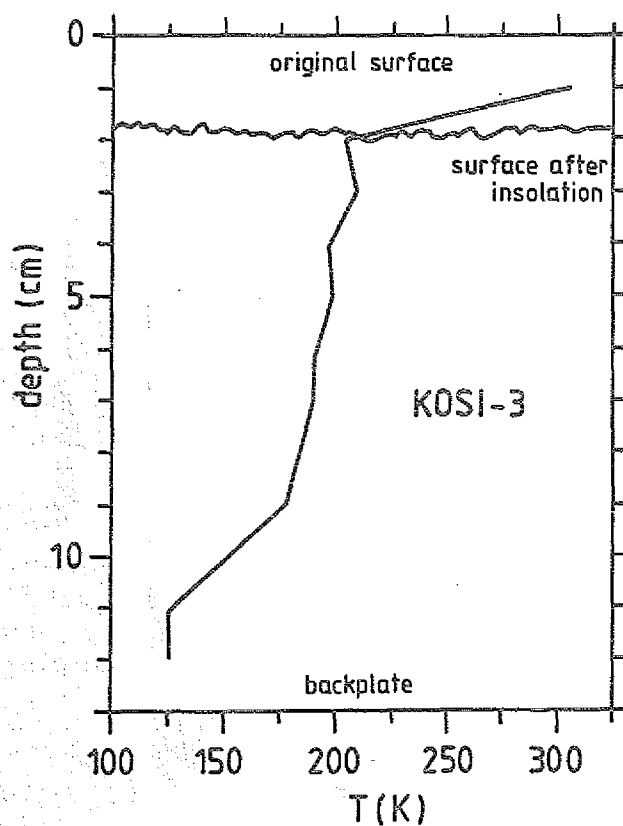


Abb. 30 Vertikales Temperaturprofil von KOSI-3 am Ende der Bestrahlung (von Spohn, Benkhoff, Univ. Münster)

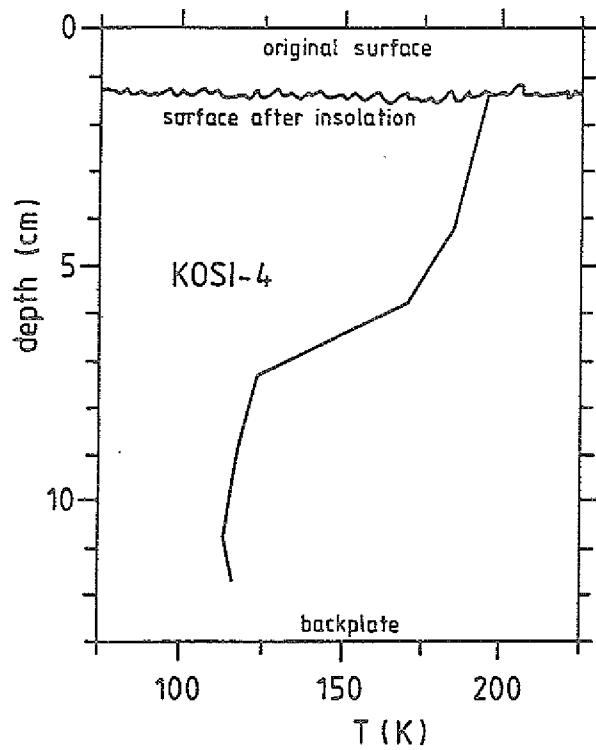


Abb. 31 Vertikales Temperaturprofil von KOSI-4 am Ende der Bestrahlung
(von Spohn, Benkhoff, Univ. Münster)

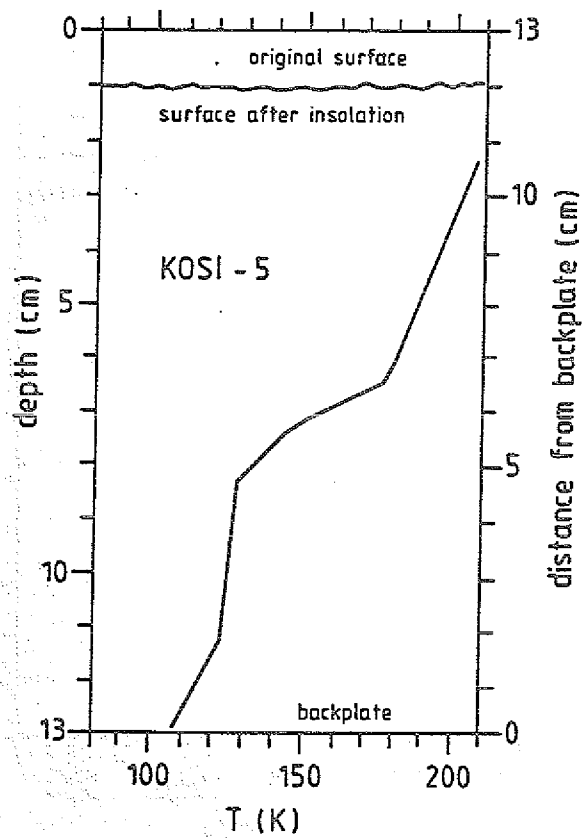


Abb. 32 Vertikales Temperaturprofil von KOSI-5 am Ende der Bestrahlung
(von Spohn, Benkhoff, Univ. Münster)

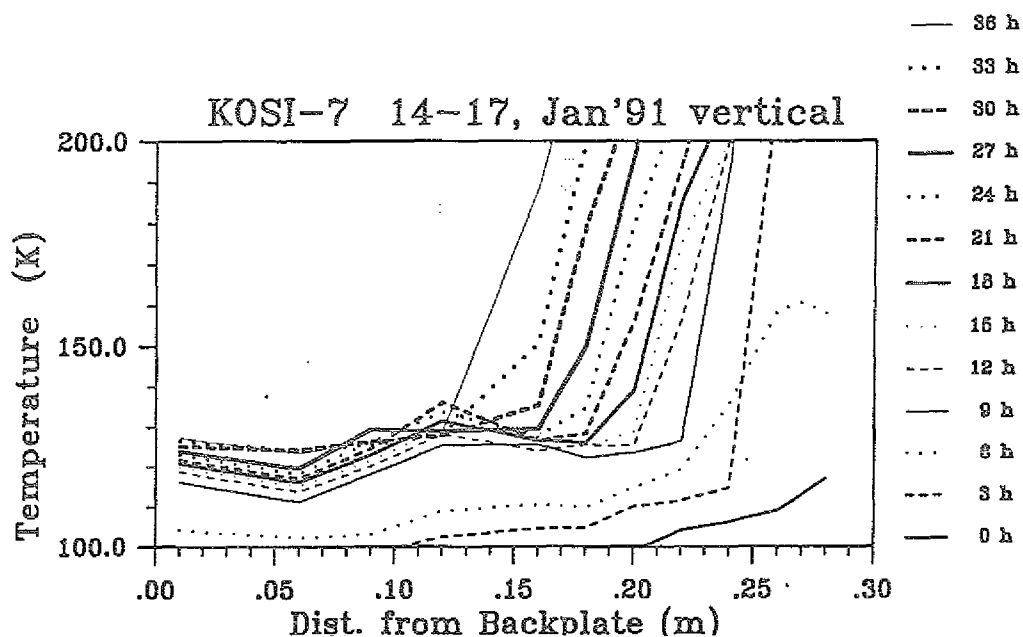


Abb. 33 Vertikales Temperaturprofil von KOSI-6 am Ende der Bestrahlung
(von Spohn, Benkhoff, Univ. Münster)

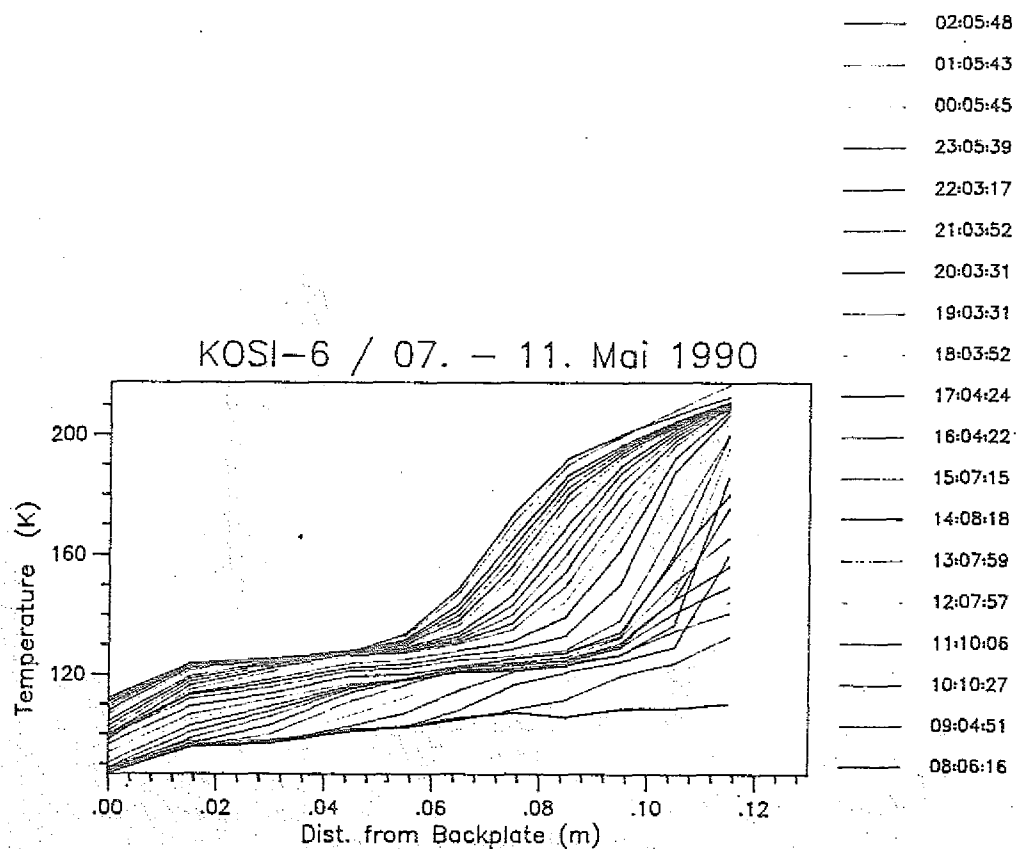


Abb. 34 Vertikales Temperaturprofil von KOSI-7 am Ende der Bestrahlung
(von Spohn, Benkhoff, Univ. Münster)

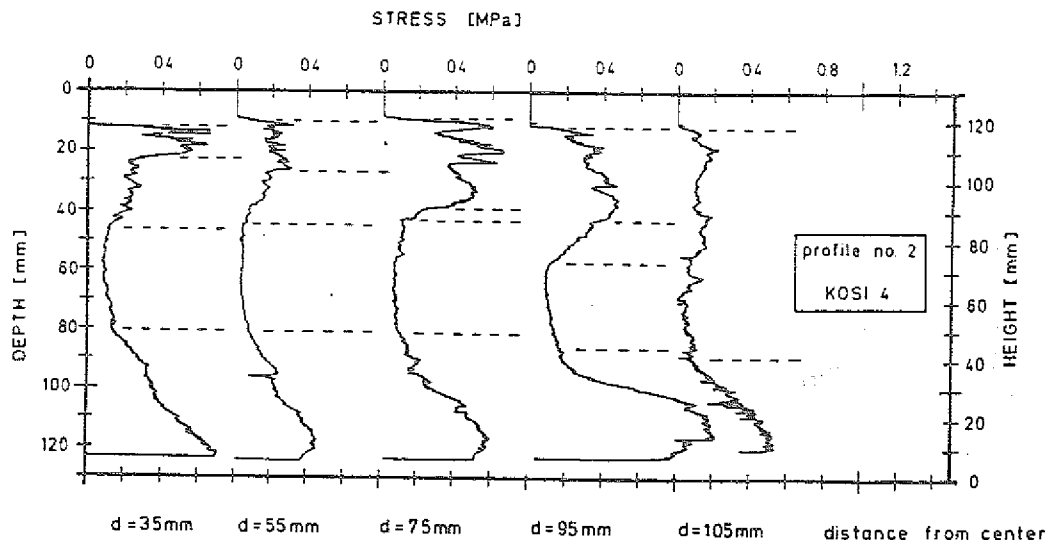


Abb. 35 Profile der Probenhärte bei KOSI-4 (Abstand von der Mitte der Probe nach oben)

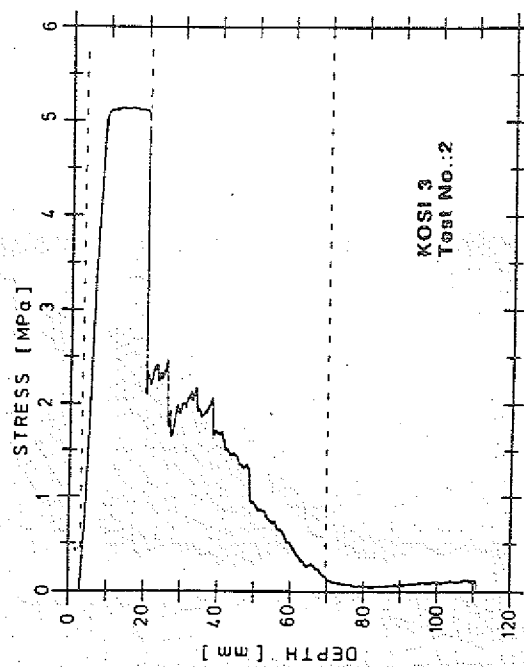


Abb. 36 Typische Probenhärteprofil bei KOSI-3

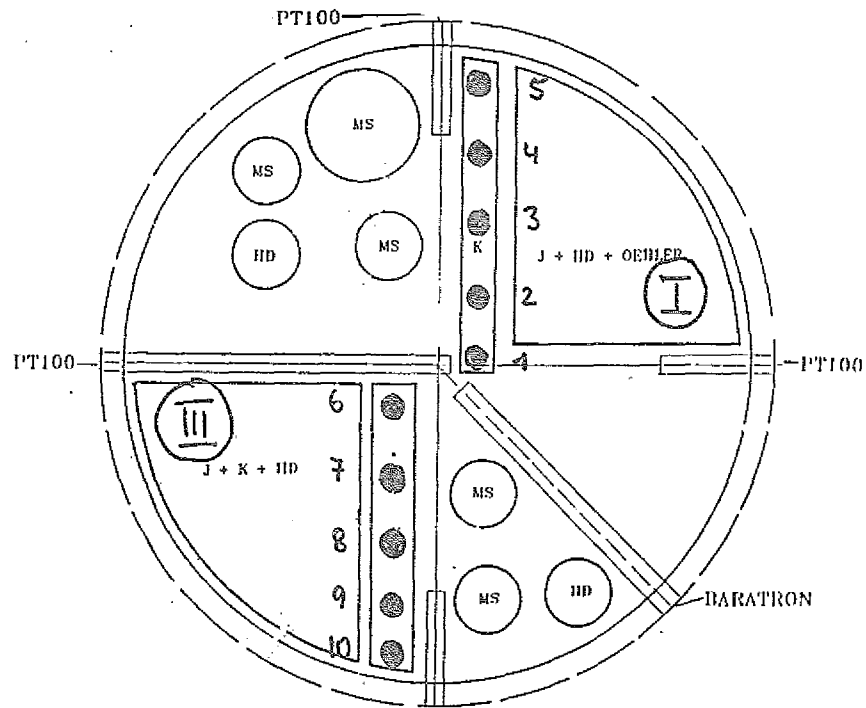


Abb. 37 Bohrstellen in der Probenschablone von KOSI-5

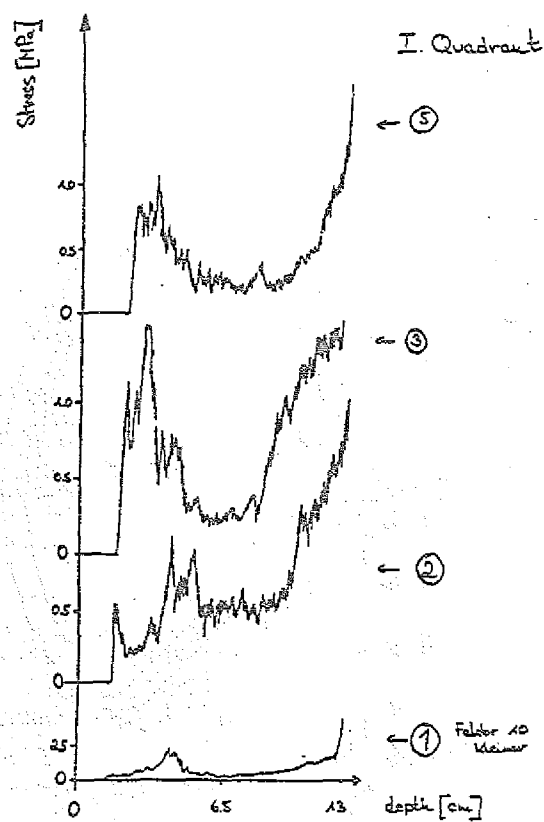


Abb. 38 Tiefenprofil der Probenhärten von KOSI-5 (erster Teil)

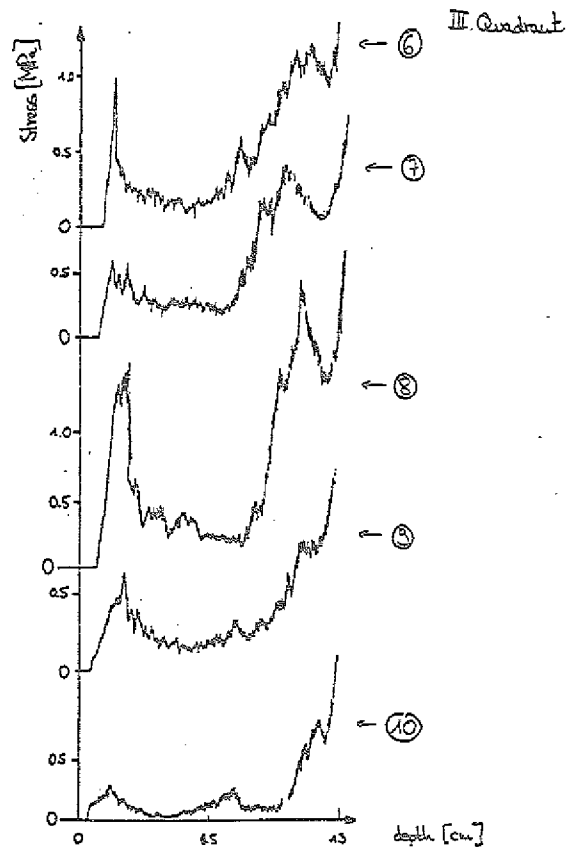


Abb. 39 Tiefenprofil der Probenhärten von KOSI-5 (zweiter Teil)

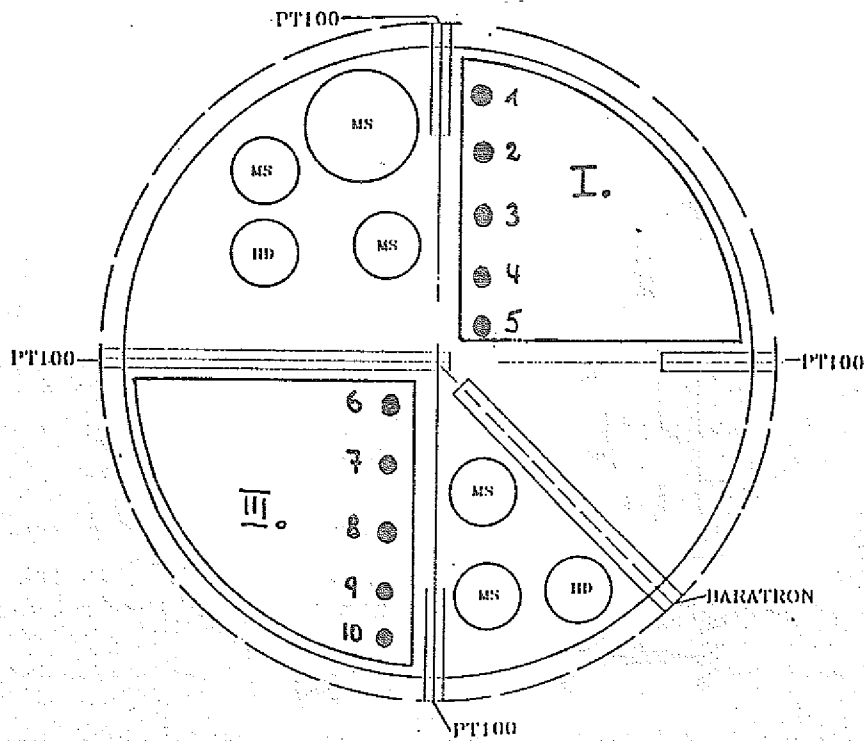


Abb. 40 Bohrstellen in der Probenschablone von KOSI-6

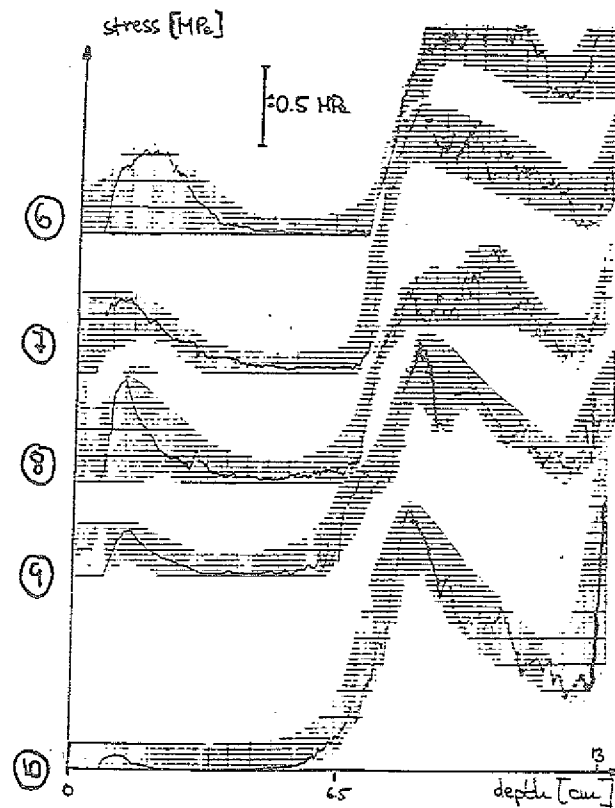


Abb. 41 Tiefenprofil der Probenhärten von KOSI-6 (erster Teil)

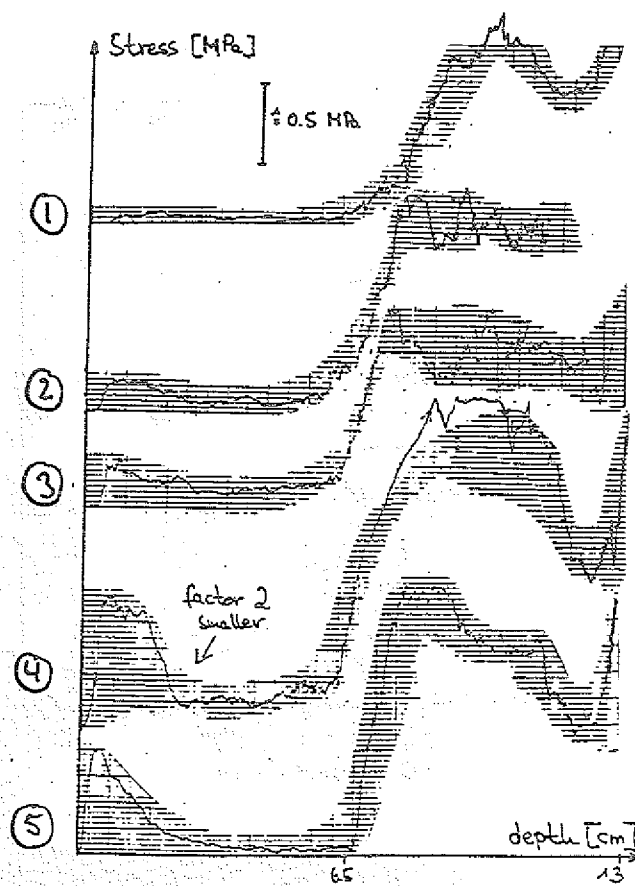


Abb. 42 Tiefenprofil der Probenhärten von KOSI-6 (zweiter Teil)

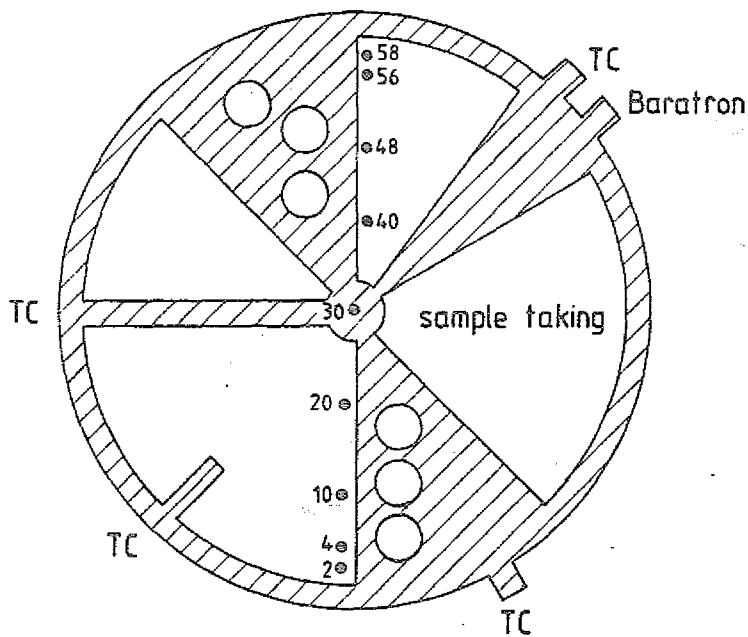


Abb. 43 Probenschablone und Bohrstellen bei KOSI-7

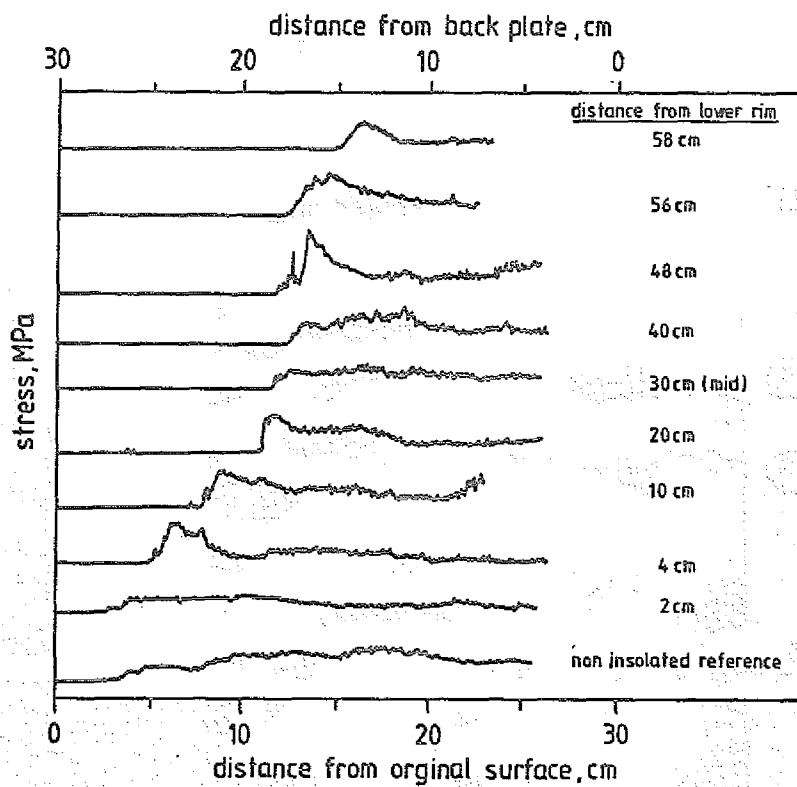


Abb. 44 Tiefenprofile der Probenhärten von KOSI-7 (vorläufige Werte)

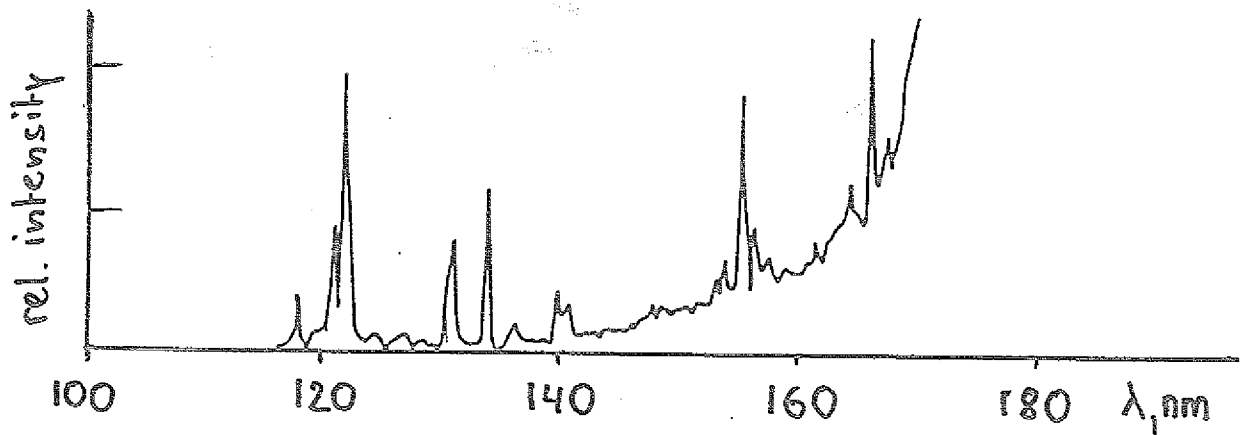


Abb. 45 VUV-Banden im Sonnenspektrum, nach J.L. Linsky, B.M. Haisch, Ap. J. 229, L27 (1979)

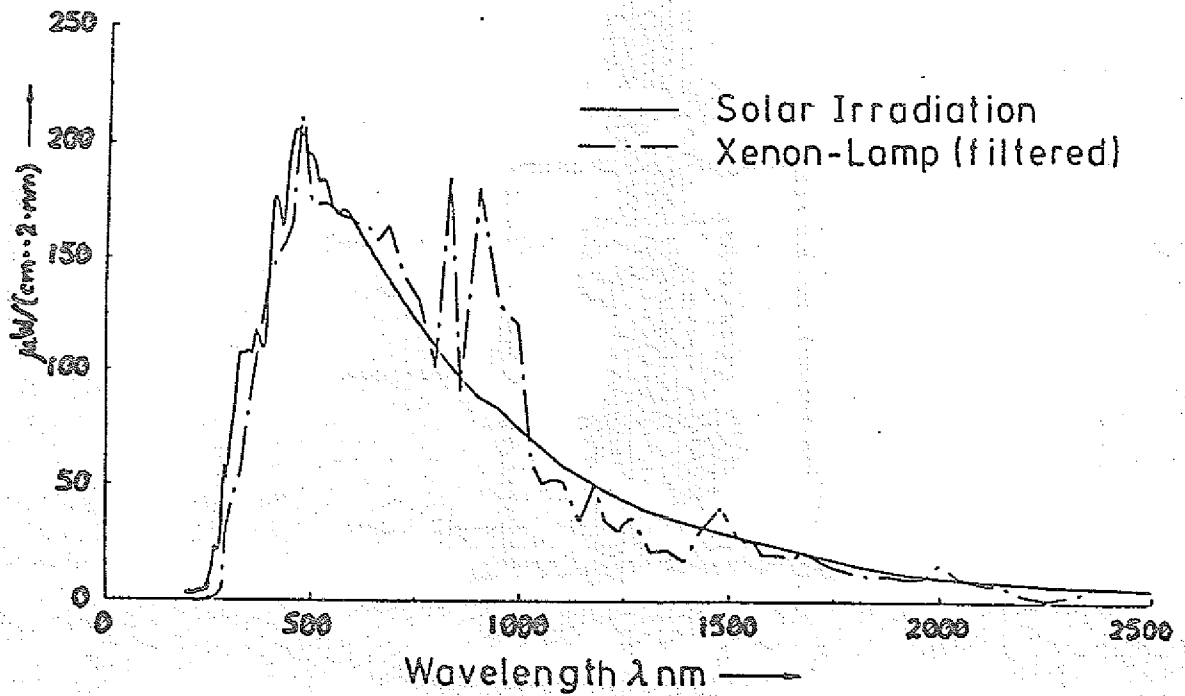


Abb. 46 Vergleich des Spektrums der Xenon-Lampen der Raumsimulationskammer mit dem der Sonne, nach H. Kochan et al., Adv. Space Res. 9 (3), 113 (1989)

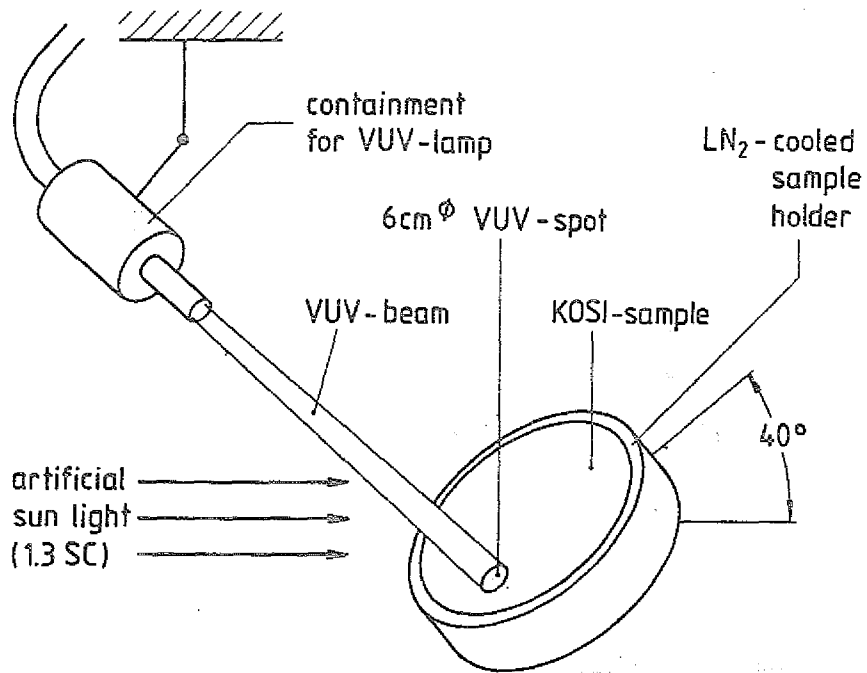


Abb. 47 Schematischer Aufbau der VUV-Bestrahlung in der Raumsimulationskammer

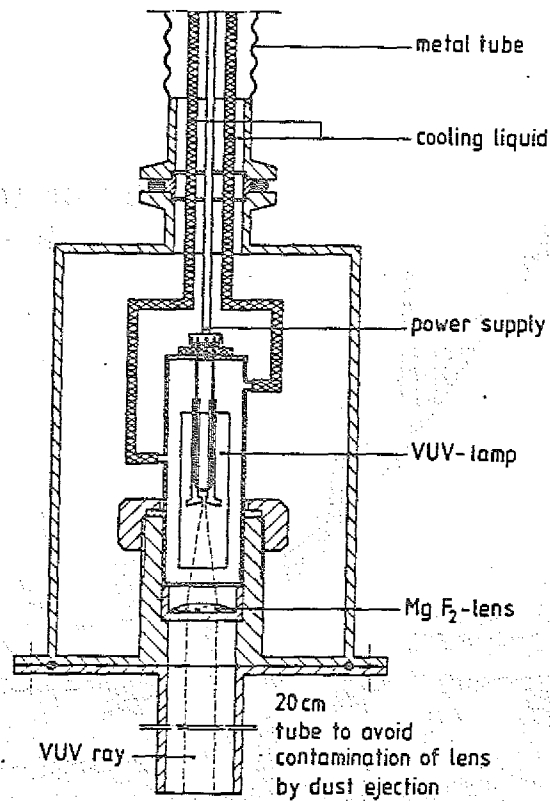


Abb. 48 Edelstahl-Containment für VUV-Quelle

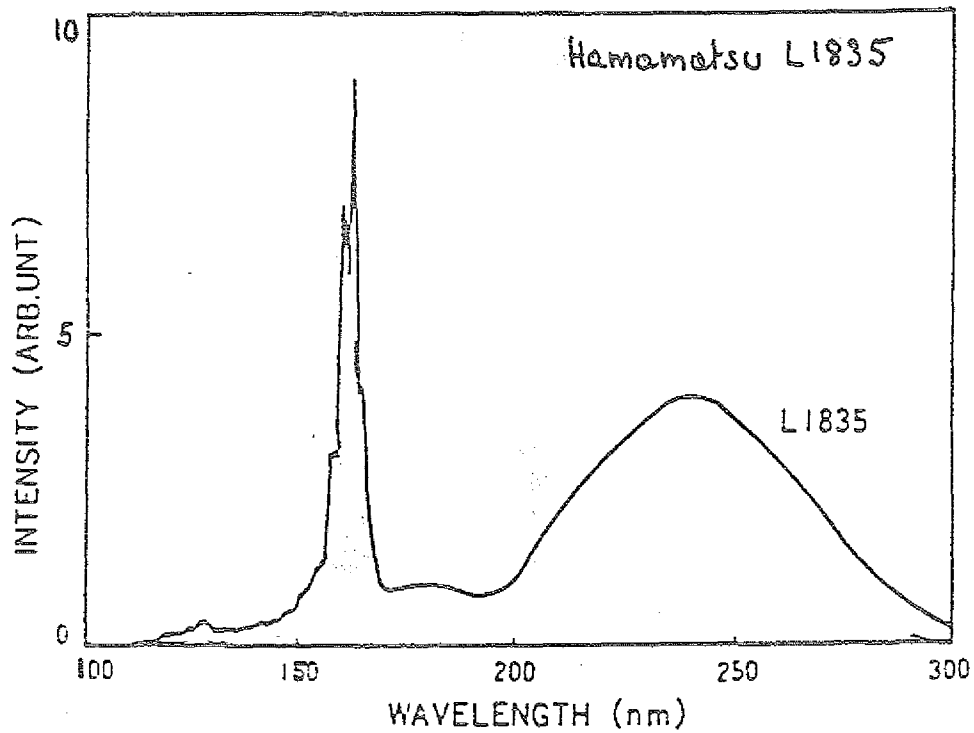


Abb. 49 Spektrum der Hamamatsu-Vakuum-Ultraviolett Quelle L1835 nach Firmenprospekt

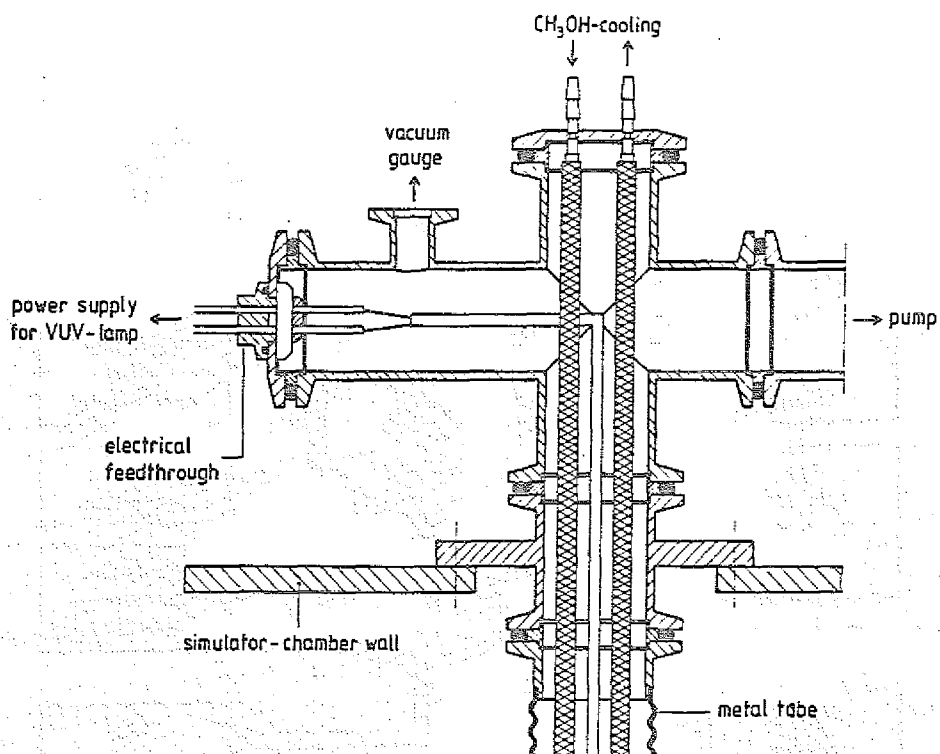


Abb. 50 Ausführung der Kühlmittel- und Stromversorgung der VUV-Quelle aus der Raumsimulationskammer

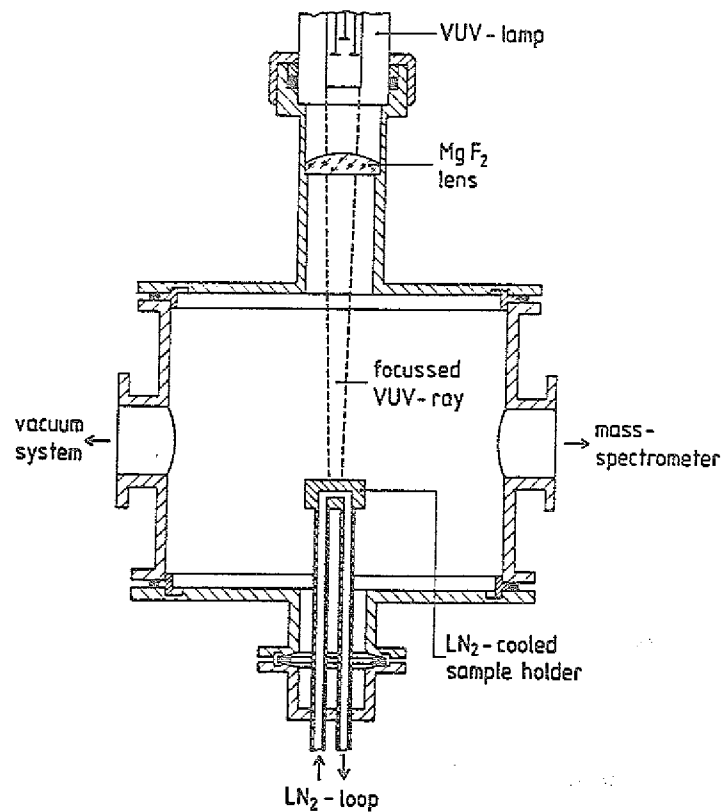


Abb. 51 Vakuumkammer für Tieftemperatur-VUV-Bestrahlung

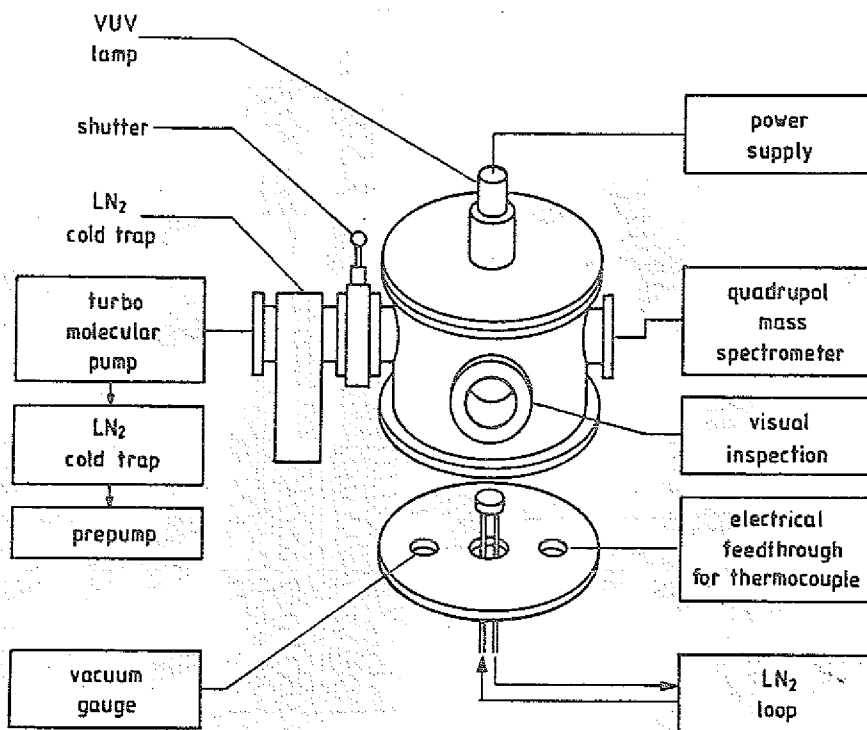


Abb. 52 Die Peripherie der Vakuumkammer zur VUV-Bestrahlung

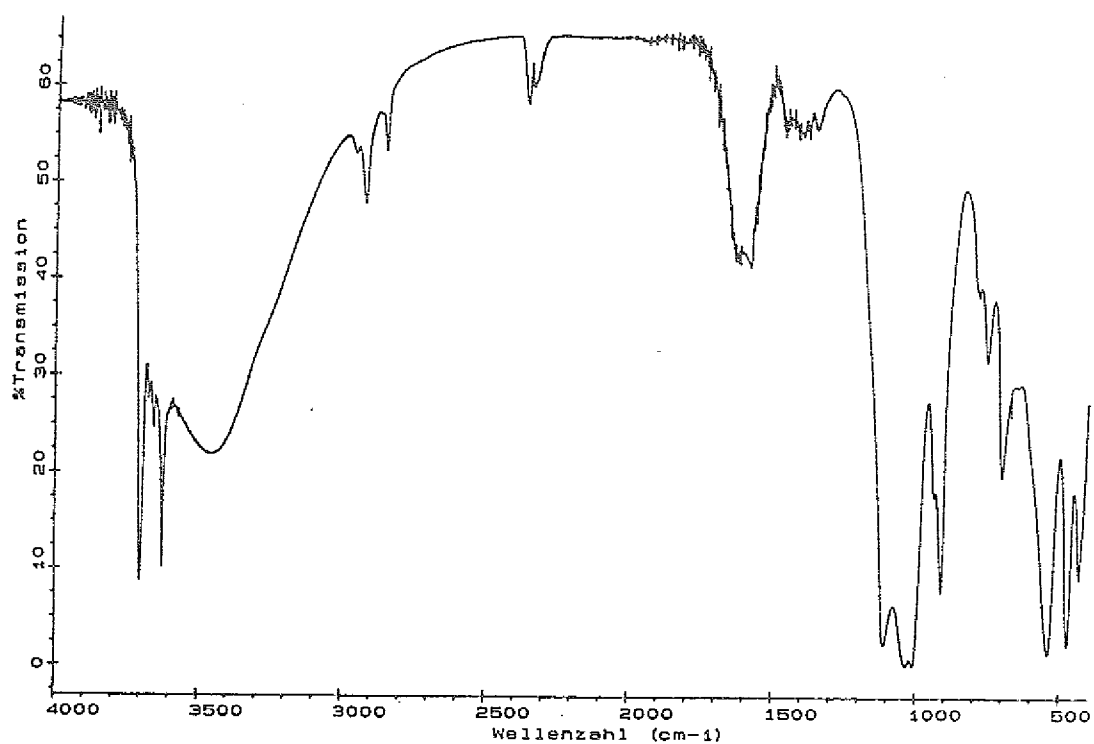


Abb. 53 FTIR Spektrum in Transmission (KBr) von China Clay Suprence

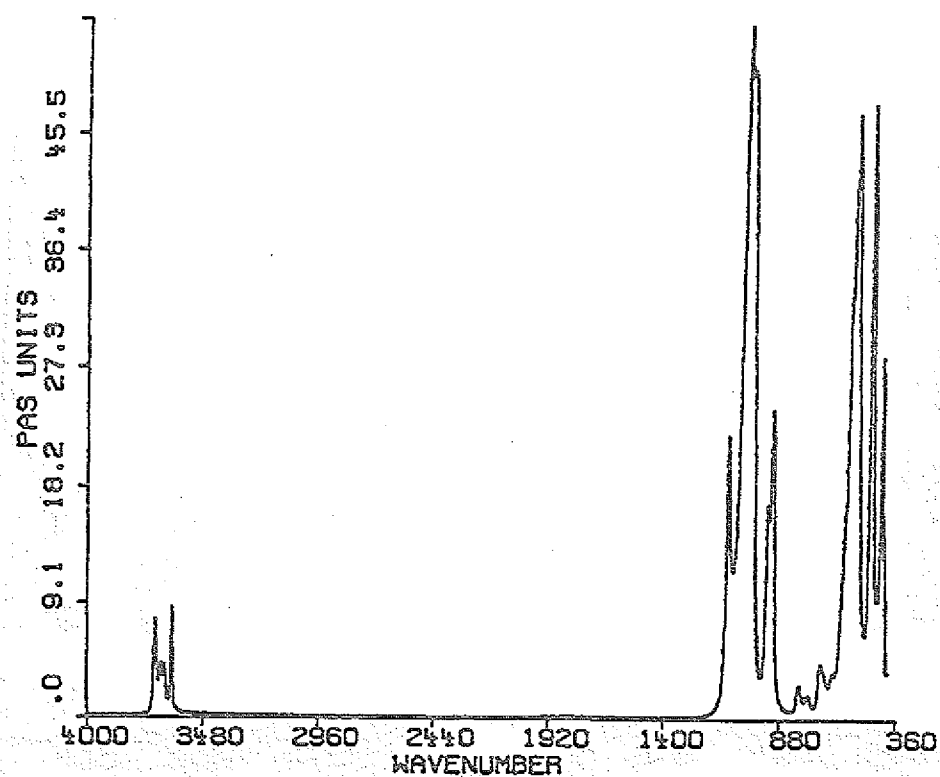


Abb. 54 FTIR Spektrum mit photoakust. Detektor von China Clay Suprence

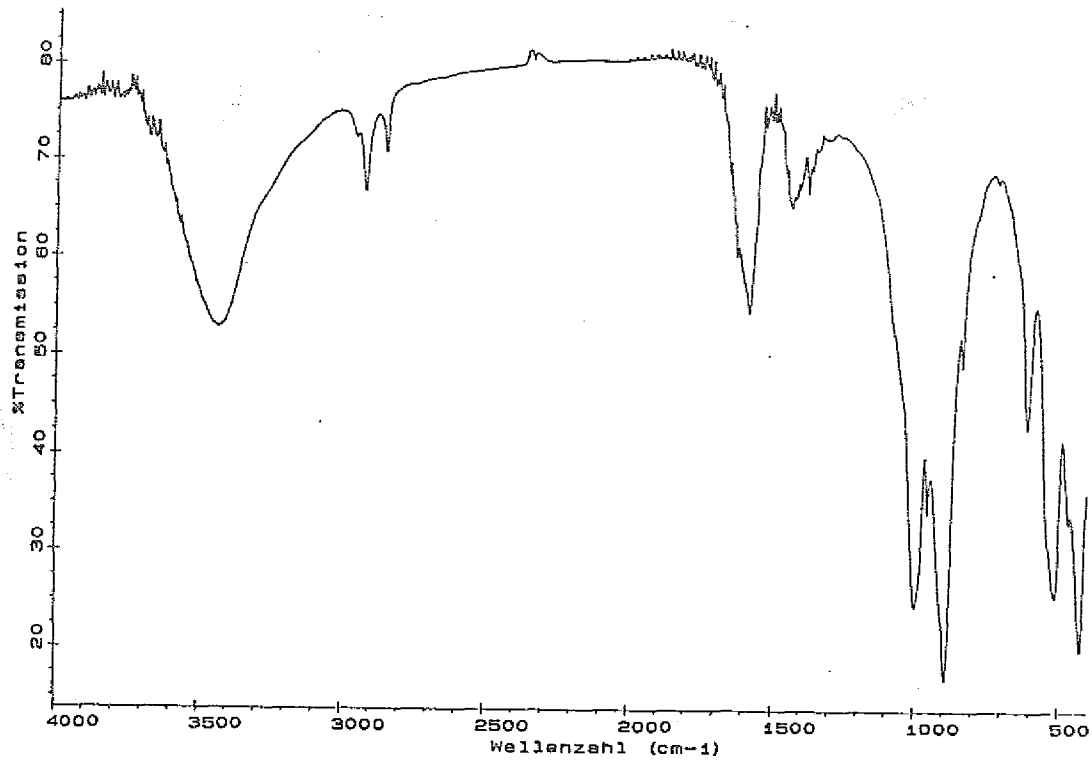


Abb. 55 FTIR Spektrum in Transmission (KBr) von Dunit

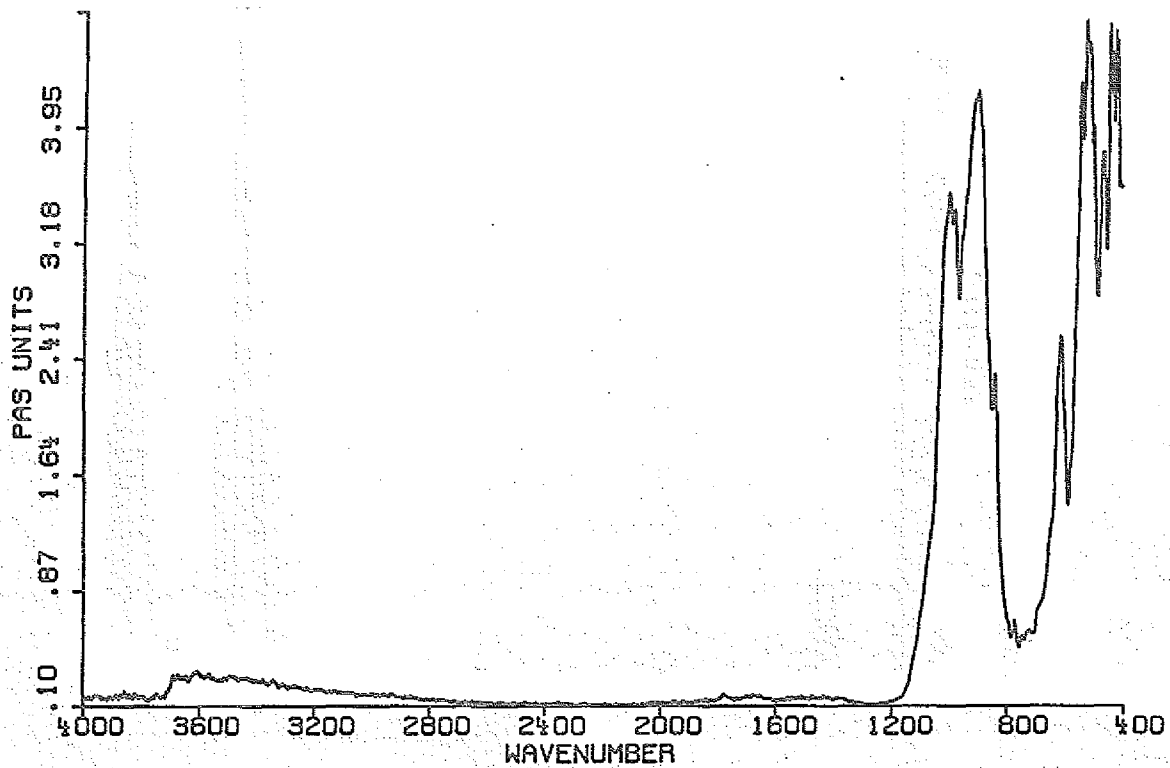


Abb. 56 FTIR Spektrum mit photoakust. Detektor von Dunit

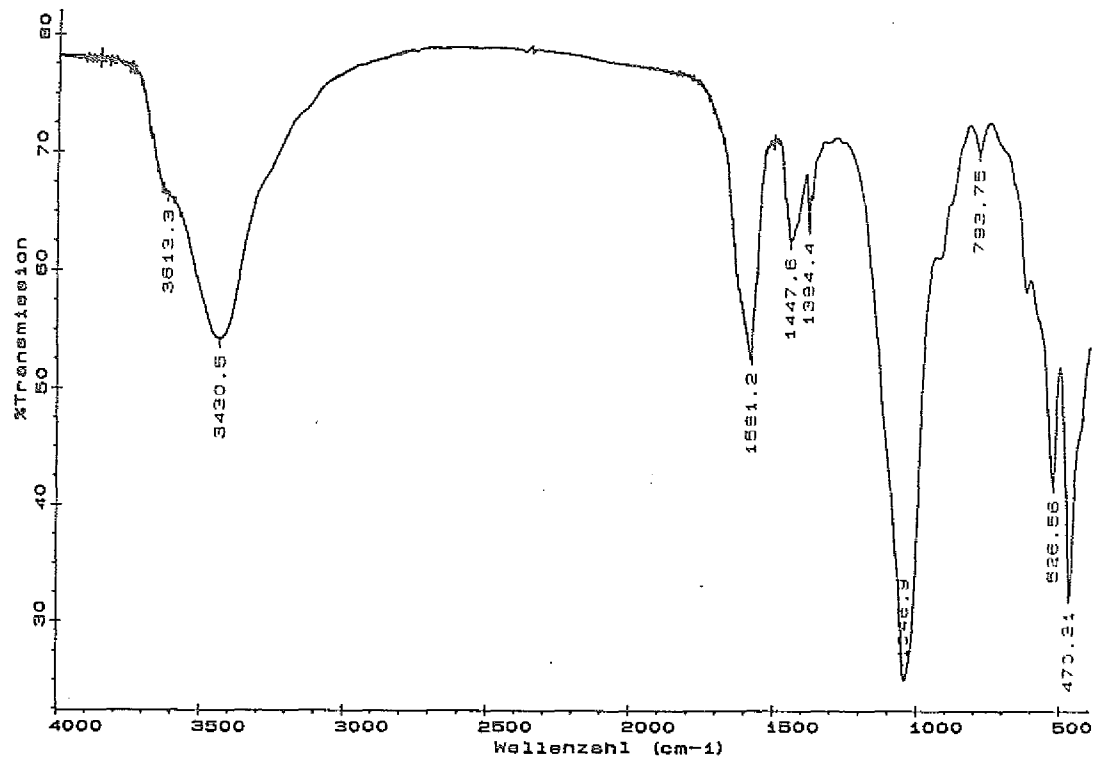


Abb. 57 FTIR Spektrum in Transmission (KBr) von ASB-Bentonit

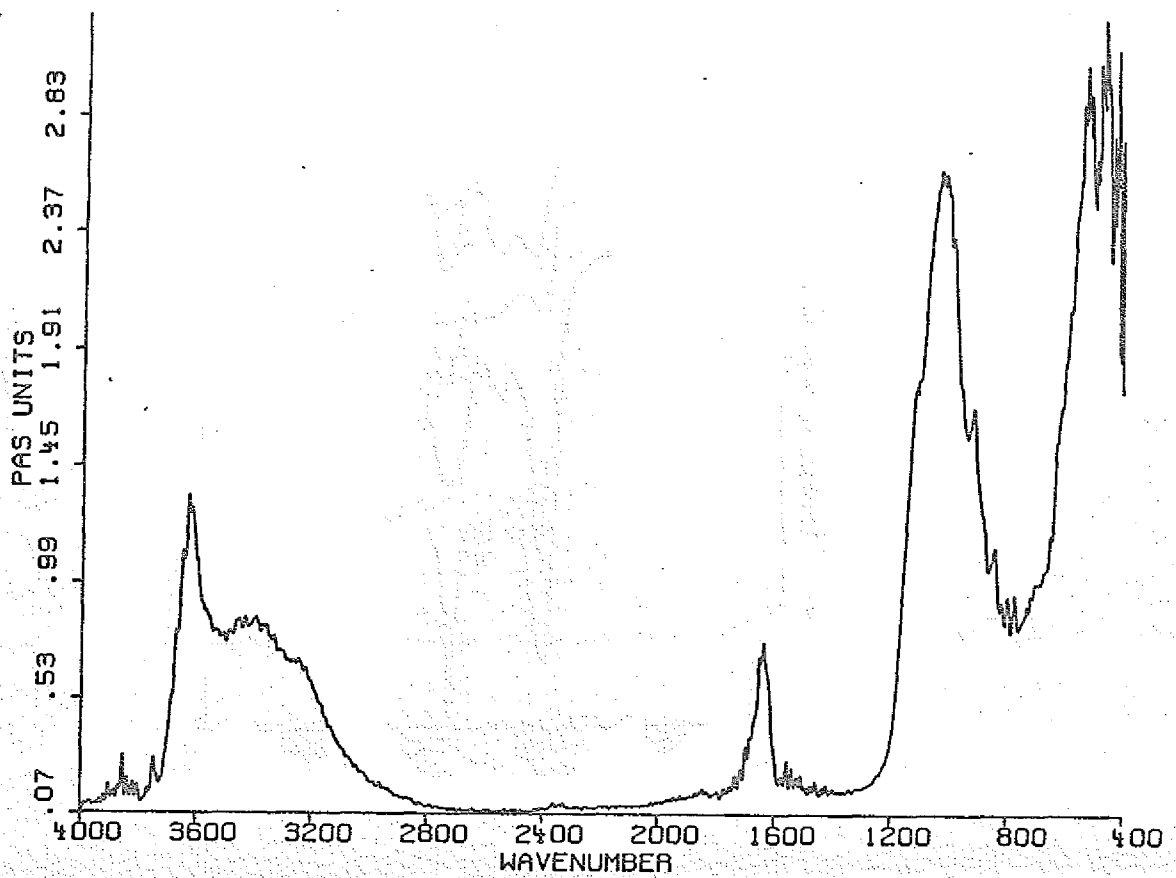


Abb. 58 FTIR Spektrum mit photoakust. Detektor von ASB-Bentonit

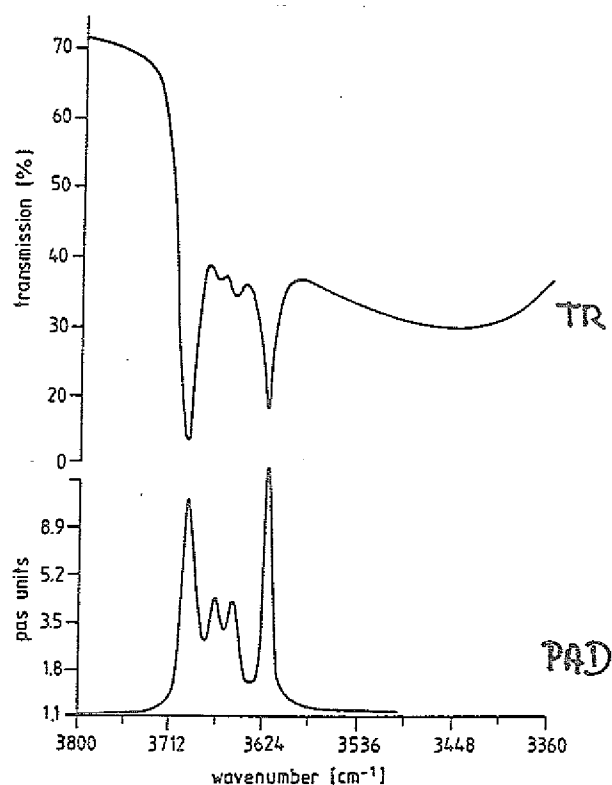


Abb. 59 Vergleich des OH-Bereichs im FTIR Spektrum von China Clay Suprence in Transmission (obere Kurve) und mit photoakust. Detektor (untere Kurve)

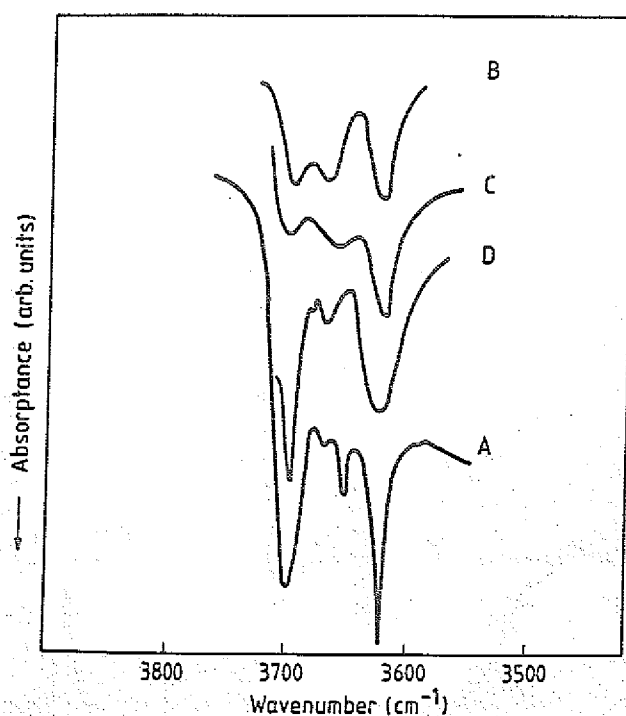


Abb. 60 Vergleich des OH-Bereichs von China Clay Suprence mit verschiedenen spektroskopischen Techniken gemessen: A: ATR-25 Reflexion an ZnSe-Kristall, B: diffuse Reflexion, C: Spiegelreflexion, D: Infrarot-Emission bei 15°C

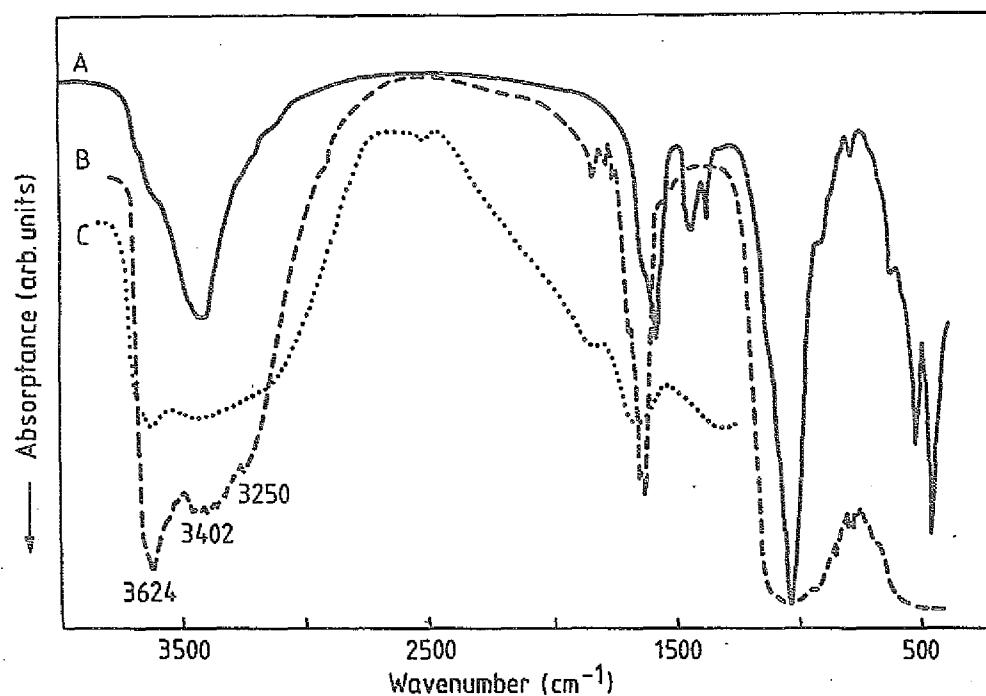


Abb. 61 Vergleich der FTIR Spektren von ASB Bentonit mit verschiedenen spektroskopischen Methoden: A: Transmission (KBr), B: FTIR-photoakustischer Detektor, C: diffuse Reflexion

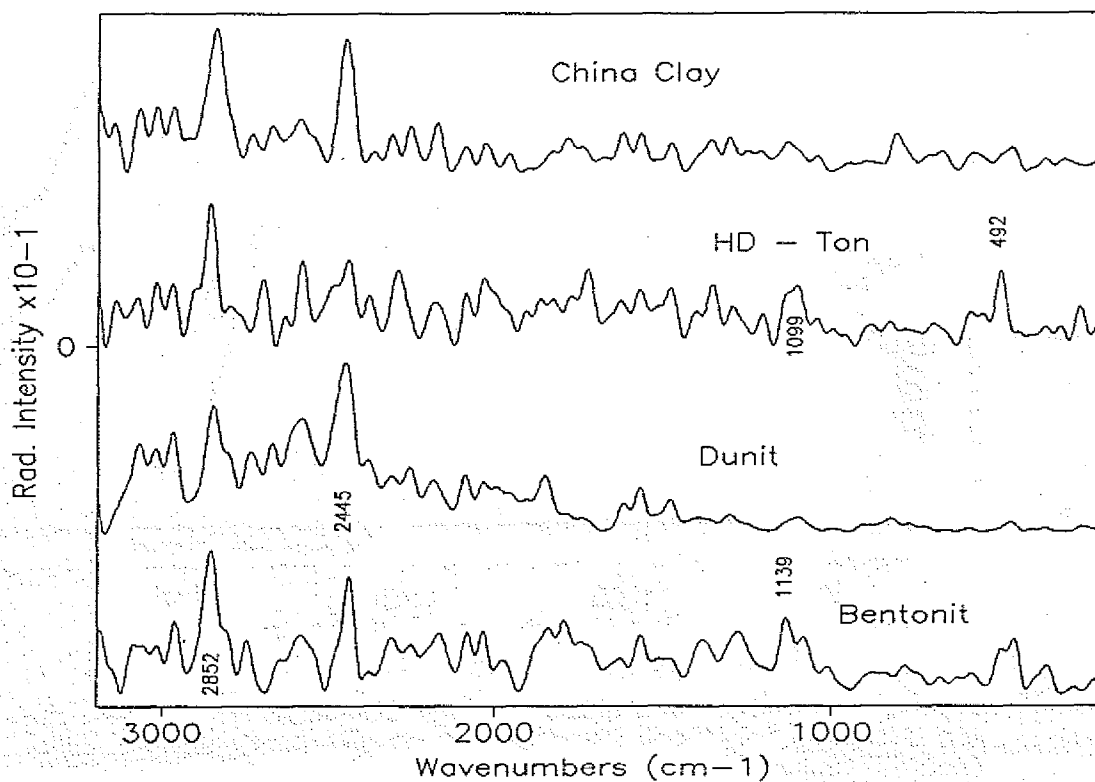


Abb. 62 FT Raman Spektren verschiedener Mineralpulver

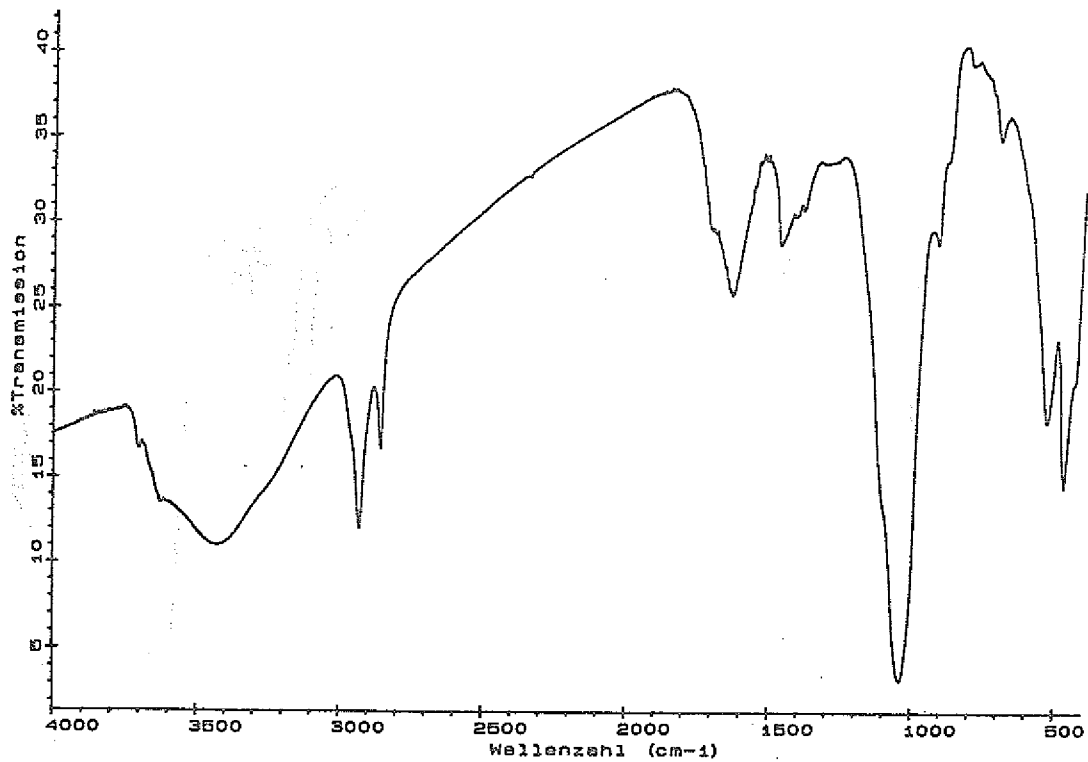


Abb. 63 FTIR Spektren des Kerogens von KOSI-7 in Transmission

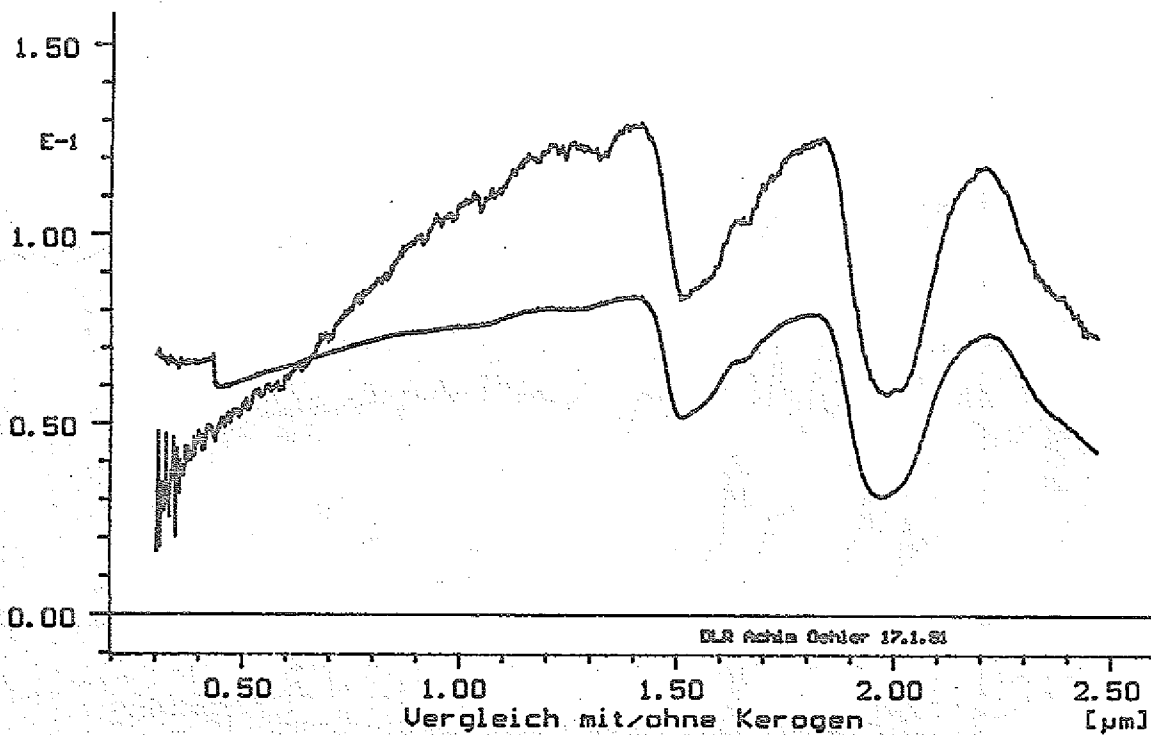


Abb. 64 Reflexionsspektren des unbestrahlten Standards von KOSI-7 ohne und mit 2.7 Gew. % Kerogen (Zusammenarbeit mit Herrn Oehler, DLR-Oberpfaffenhofen)

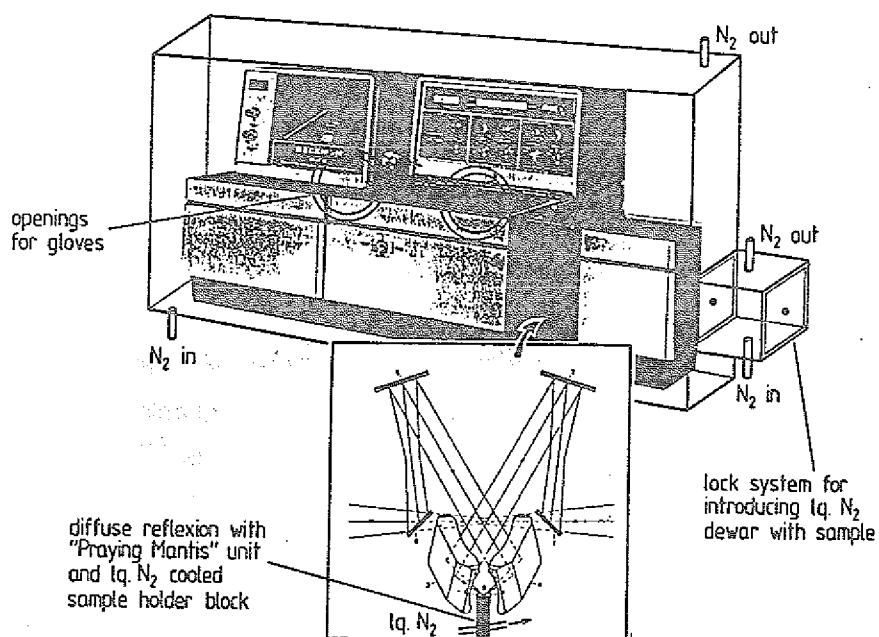


Abb. 65 Glove Box und Probenhalter zur Kaltprobenanalyse mit IR- oder FTIR-Spektrometer

PUBLIKATIONEN ZU KOSI ab 1989

1. K. Roessler, P. Hsiung, H. Kochan, H. Hellmann, H. Düren,
K. Thiel, G. Kölzer
A model comet made from mineral dust and H₂O-CO₂ ice:
Sample preparations development
Lunar and Planet. Sci. XX (1989) 920/921
2. H. Kochan, J. Benkhoff, A. Bischoff, H. Fechtig, B. Feuer-
bacher, E. Grün, F. Joó, J. Klinger, H. Kohl, D. Krankowsky,
K. Roessler, W. Seboldt, K. Thiel, G. Schwehm, U. Weishaupt
Laboratory simulation of a cometary nucleus: Experimental
setup and first results
Proc. 19th Lunar Planet Sci. Conf. (1989) 487/492
3. J. Klinger, J. Benkhoff, S. Espinasse, E. Grün, W. Ip,
F. Joó, H.U. Keller, H. Kochan, H. Kohl, K. Roessler,
W. Seboldt, T. Spohn, K. Thiel
How far do results of recent simulation experiments fit
current models of cometary nuclei?
Proc. 19th Lunar Planet Sci. Conf. (1989) 493/497
4. H. Kochan, B. Feuerbacher, F. Joó, J. Klinger, W. Seboldt,
A. Bischoff, H. Düren, D. Stöffler, T. Spohn, H. Fechtig,
E. Grün, H. Kohl, D. Krankowsky, K. Roessler, K. Thiel,
G. Schwehm
Comet simulation experiments in the DFVLR space simulators
Adv. Space Res. 9(3) (1989) 113/122
5. J. Klinger, G. Eich, A. Bischoff, F. Joó, H. Kochan,
K. Roessler, W. Strickler, D. Stöffler
KOSI comet simulation experiment at DFVLR: Sample preparation
and the evolution of the ¹⁸O/¹⁶O and the D/H ratio in the icy
component
Adv. Space Res. 9(3) (1989) 123/125

6. E. Grün, A. Bar-Nun, J. Benkhoff, A. Bischoff, H. Düren,
H. Hellmann, P. Hesselbarth, P. Hsiung, H.U. Keller,
J. Klinger, J. Knölker, H. Kochan, G. Kölzer, D. Krankowsky,
P. Lämmerzahl, K. Mauersberger, G. Neukum, A. Oehler,
L. Ratke, K. Roessler, T. Spohn, D. Stöffler, K. Thiel
Laboratory simulation of cometary processes
Proc. Symp. Comets in the Post-Halley Era, Bamberg,
24.-28. April 1989, 1991, in press; Report MPI-K-1989-V 31
7. H. Kochan, K. Roessler, L. Ratke, M. Heyl, H. Hellmann,
G. Schwehm
Crustal strength of different model comet materials
Proc. Int. Workshop on Physics and Mechanics of Cometary
Materials, Münster (FRG), 9-11 October 1989, ESA-SP-302
(1989) 115/119
8. P. Hsiung, K. Roessler
CO₂ depth profiles in cometary model substances of KOSI
Proc. Int. Workshop on Physics and Mechanics of Cometary
Materials, Münster (FRG), 9-11 October 1989, ESA-SP-302
(1989) 191/196
9. K. Roessler, P. Hsiung, M. Heyl, G. Neukum, A. Oehler,
K. Kochan
Handling and analysis of ices in cryostats and glove boxes in
view of cometary samples
Proc. Workshop Analysis of Returned Comet Nucleus Samples,
Milpitas, CA, 16-18 Jan. 1989, NASA-CP (1991) in press
10. K. Thiel, H. Kochan, K. Roessler, E. Grün, G. Schwehm,
H. Hellmann, P. Hsiung, G. Kölzer
Mechanical and SEM analysis of artificial comet samples
Proc. Workshop Analysis of Returned Comet Nucleus Samples,
Milpitas, CA, 16-18 Jan. 1989, NASA-CP (1991) in press

11. E. Grün, J. Benkhoff, A. Bischoff, H. Düren, H. Hellmann, P. Hesselbarth, P. Hsiung, H.U. Keller, J. Klinger, J. Knölker, H. Kochan, G. Neukum, A. Oehler, K. Roessler, T. Spohn, D. Stöffler, K. Thiel
Modifications of cometary materials by the sublimation process: results from simulation experiments
Proc. Workshop Analysis of Returned Comet Nucleus Samples, Milpitas, CA, 16-18 Jan. 1989, NASA-CP (1991) in press
12. K. Roessler, P. Hsiung, H. Kochan, H. Hellmann, H. Düren, K. Thiel, G. Kölzer
A model comet made from mineral dust and H₂O-CO₂ ice: sample preparation development
Proc. 20th Lunar Planet. Sci. Conf., LPI, Houston 1990 379/388
13. P. Hsiung, K. Roessler
CO₂-profiles in cometary analogues
in Solid State Astrophysics, E. Bussoletti and G. Strazzulla, eds., North Holland, Amsterdam 1991, in press
14. P. Hsiung, K. Roessler
Diffusion of volatiles in cometary analogs
Lunar and Planetary Sci. XXI (1990) 538/539
15. E. Langenscheidt, K. Roessler
Optical reflection spectroscopy of mineral- and ice surfaces in comet simulation experiments
Fresenius Z. Analyt. Chemie 1991, in press
16. P. Hesselbarth, D. Krankowsky, P. Lämmerzahl, K. Mauersberger, A. Winkler, P. Hsiung, K. Roessler
Gas release from an artificial comet
Geophys. Res. Letters 1991, in press

Vorträge 1989-1990

Eich, G.; Heyl, M.; Hsiung, P.;
Roessler, K.
Probenpräparation und
Probenanalyse für KOSI-4
4. Kometenwerkstatt,
Neustadt/Weinstraße, 29. Mai -
1. Juni 1989

Grün*, E. und KOSI-team (u.a.
Roessler, K.)
Modification of comet materials
by the sublimation process:
results from simulation
experiments
Workshop on Analysis of
Returned Comet Nucleus Samples,
Milpitas, CA, USA,
16.-18. Januar 1989

Grün*, E.; Bischoff*, A.;
Hesselbarth*, P.; Keller*,
H.U.; Kochan*, H.; Krankowsky*,
D.; Roessler, K.; Spohn*, T.;
Stöffler*, D.; Thiel*, K.
Laboratory simulation of
cometary processes
Colloquium Comets in the Post-
Halley Era, Bamberg, 24.-28.
April 1989

Hellmann*, H.; Heyl, M.;
Schwehm*, G.; Kochan*, H.
Crustal strength of different
model comet materials
Int. Workshop Physics and
Mechanics of Cometary
Materials, Münster,
9.-11. Oktober 1989

Hsiung, P.; Roessler, K.;
Schulz, R.; Hellmann*, H.;
Kochan*, H.
Präparation und Analyse von
festen H₂O-CO₂-Mineral-
Gemischen im Hinblick auf
Kometen-Simulationsexperimente
49. Jahrestagung der Deutschen
Geophysikalischen Gesellschaft,
zusammen mit Arbeits-
gemeinschaft Extraterrestrische
Physik, Stuttgart, 20.-24.
Februar 1989

Hsiung, P.; Roessler, K.
CO₂-Profil in KOSI-4
4. Kometenwerkstatt,
Neustadt/Weinstraße, 29. Mai -
1. Juni 1989

Hsiung, P.; Langenscheidt, E.;
Patnaik, A.; Roessler, K.
Preparation and chemical
analysis of H₂O-CO₂ ice for
comet simulation
Colloquium Comets in the Post-
Halley Era, Bamberg, 24.-28.
April 1989

Hsiung, P.; Roessler, K.
CO₂-profiles in cometary
analogues
Int. School of Physics "Enrico
Fermi", Summer School on Solid
State Astrophysics, Varenna,
Italien, 26. Juni - 7. Juli
1989

Hsiung, P.; Roessler, K.
CO₂ depth profiles in cometary
model substances of KOSI
Int. Workshop Physics and
Mechanics of Cometary
Materials, Münster,
9.-11. Oktober 1989

Langenscheidt, E.; Patnaik, A.;
Roessler, K.
¹³C-¹²C Isotopieeffekte der
Infrarotspektren von CO₂ in
polaren, gefrorenen Matrizen
DPG Frühjahrstagung,
Arbeitsgemeinschaft Matrix-
isolationsspektroskopie, Essen,
6.-10. März 1989

Oehler*, A.; Neukum*, G.;
Roessler, K.
Spektrale Eigenschaften
simulierter kometarer
Oberflächen
49. Jahrestagung der Deutschen
Geophysikalischen Gesellschaft,
zusammen mit Arbeits-
gemeinschaft Extraterrestrische
Physik, Stuttgart, 20.-24.
Februar 1989

Roessler, K.; Eich, G.; Heyl, M.; Kochan*, H.; Oehler*, A.; Patnaik, A.; Schlosser*, W.; Schulz, R.
Handling and analysis of ices in cryostats and glove boxes in view of cometary samples
Workshop on Analysis of Returned Comet Nucleus Samples, Milpitas, CA, 16.-18. Januar 1989

Roessler, K.; Hsiung, P.; Kochan*, H.; Hellmann*, H.; Düren*, H.; Thiel*, K.; Kölzer*, G.
A model comet made from mineral dust and H₂O-CO₂ ice: sample preparation development
20th Lunar and Planetary Science Conf., Houston, Texas, USA, 13.-17. März 1989

Roessler, K.; Eich, G.; Langenscheidt, E.; Oehler*, A.
Glove box techniques for handling and analysis of cometary samples
Colloquium Comets in the Post-Halley Era, Bamberg, 24.-28. April 1989

Roessler, K.
Neue Wege zur Eispräparation aus der Gasphase
4. Kometenwerkstatt, Neustadt/Weinstraße, 29. Mai - 1. Juni 1989

Roessler, K.; Hsiung, P.; Patnaik, A.
Neue analytische Verfahren zur Probenanalyse von KOSI
4. Kometenwerkstatt, Neustadt/Weinstraße, 29. Mai - 1. Juni 1989

Roessler, K.
Comet simulation experiment KOSI
Int. School of Physics "Enrico Fermi", Summer School on Solid State Astrophysics, Varenna, Italien, 26. Juni-7. Juli 1989

Roessler, K.
KOSI-Experimente (Kometensimulation)
Bereichsseminar 8, Institut für Kosmosforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin, DDR, 7. September 1989

Roessler, K.; Eich, G.; Heyl, M.
Cryohandling and -analysis of large ice samples
Int. Workshop Physics and Mechanics of Cometary Materials, Münster, 9.-11. Oktober 1989
35.25.0

Thiel*, K.; Kochan*, H.; Roessler, K.; Grün*, E.; Schwehm*, G.; Hellmann*, H.; Hsiung, P.; Kölzer*, G.
Mechanical and SEM analysis of artificial comet nucleus sample
Workshop on Analysis of Returned Comet Nucleus Samples, Milpitas, CA, USA, 16.-18. Januar 1989

Biel, E.; Langenscheidt, E.; Roessler, K.
Matrixisolation durch ¹³C-Isotopie
Sitzung der Arbeitsgruppe Matrixisolation, DPG-Frühjahrstagung Regensburg, 26.-30. März 1990

Heyl, M.; Roessler, K.; Kochan, H.; Ratke, L.
Untersuchung der mechanischen Eigenschaften künstlicher, kometarer Eiskörper
Arbeitsgemeinschaft Extraterrestrische Physik, DPG Frühjahrstagung München, 12.-16. März 1990

Heyl, M.
KOSI sample morphology and crystal strength
5. Kometenwerkstatt, Bad Honnef, 16.-18. Mai 1990

Heyl, M.; Hsiung, P.; Roessler, K.
Physikalisch-chemische
Untersuchungen an Mineral-
Eisproben von KOSI
DFG-Kolloquium "Kleine Körper
im Sonnensystem", Bad Neustadt,
26.-28. November 1990

Hsiung, P.; Roessler, K.
Dynamik volatiler Komponenten
in Kometen-Simulations-
experimenten KOSI
Arbeitsgemeinschaft
Extraterrestrische Physik, DPG-
Frühjahrstagung München, 12.-
16. März 1990

Hsiung, P.; Roessler, K.
Diffusion of volatiles in
cometary analogs
21. Lunar Planet. Science
Conf., Houston, TX, USA,
12.-16. März 1990

Langenscheidt, E.; Roessler, K.
Reflexionsspektroskopie von
Mineral- und Eisoberflächen bei
der Kometensimulation
6. Arbeitstagung "Angewandte
Oberflächenanalytik",
Kaiserslautern, 9.-12. Juli
1990

Roessler, K.; Eich, G.; Heyl,
M.; Hsiung, P.; Langenscheidt,
E.
Inspektion des Inneren der
Proben von Kometen-Simulations-
experimenten
Arbeitsgemeinschaft
Extraterrestrische Physik, DPG
Frühjahrstagung München, 12.-
16. März 1990

Roessler, K.
KOSI sample composition
5. Kometenwerkstatt, Bad
Honnet, 16.-18. Mai 1990

Roessler, K.
Techniques to analyze ice-dust
mixtures

Int. Workshop Analysis of
Samples from Solar Systems,
Bad Honnet, 11.-13. Juni 1990

Roessler, K.; Hsiung, P.;
Langenscheidt, E.
Chemical problems in comet
nucleus simulation experiments
KOSI
XXVII COSPAR Plenary Meeting,
Den Haag, 25. Juni -
7. Juli 1990

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 1, 1861.

2. The second part is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 1, 1861.

3. The third part is a report from the Secretary of the Interior, dated January 1, 1861.

4. The fourth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

5. The fifth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

6. The sixth part is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861.

7. The seventh part is a report from the Secretary of the Army, dated January 1, 1861.

8. The eighth part is a report from the Secretary of the Navy, dated January 1, 1861.

9. The ninth part is a report from the Secretary of the War, dated January 1, 1861.

10. The tenth part is a report from the Secretary of the State, dated January 1, 1861.

11. The eleventh part is a report from the Secretary of the Army, dated January 1, 1861.

100-100

100-100

1

1

1

1

JUL-2440

Februar 1991

ISSN 0366-0885