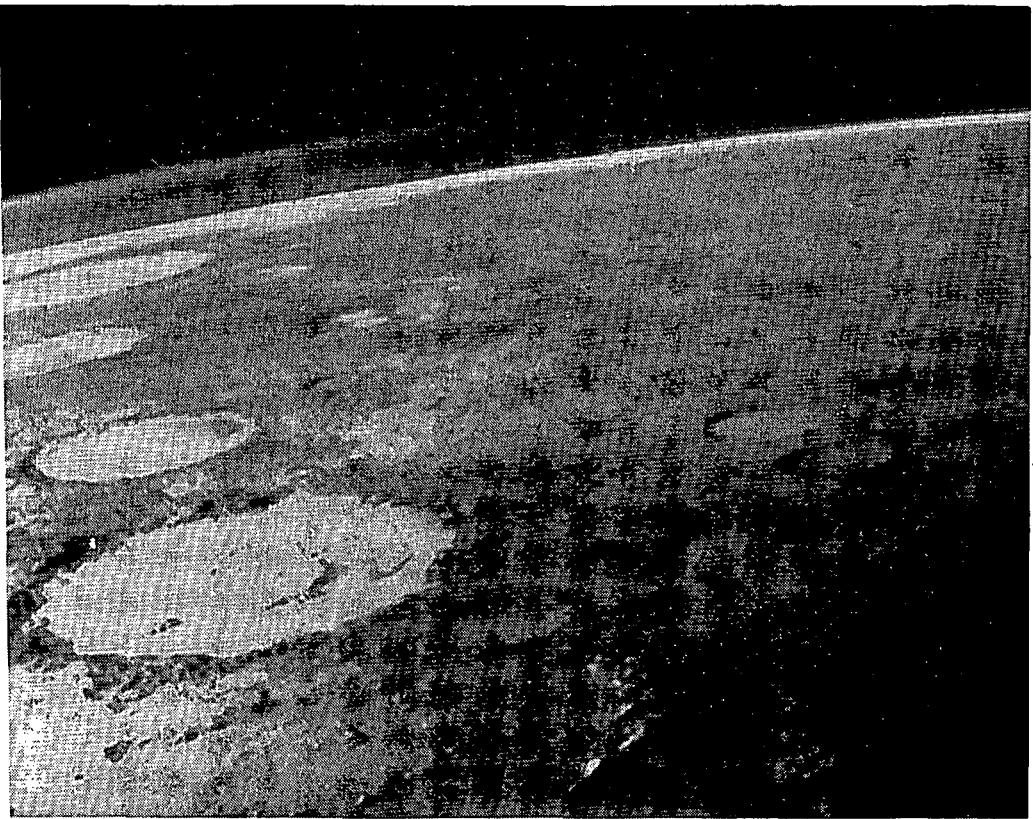


# TEKST NR 168

# 1988

## OVERFLADEN AF PLANETEN MARS.

LABORATORIE-SIMULERING OG MARS-ANALOGER  
UNDERSØGT VED MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI.



Fysikspeciale af: Birger Lundgren.

Vejleder: Jens Martin Knudsen,  
Fys. Lab./HCØ.

## TEKSTER fra

**IMFUFA**

**ROSKILDE UNIVERSITETSCENTER**  
INSTITUT FOR STUDIET AF MATEMATIK OG FYSIK SAMT DERES  
FUNKTIONER I UNDERVISNING, FOHKNING OG ANVENDELSER

OVERFLADEN AF PLANETEN MARS.

Laboratoriesimulering og Mars-analoger  
undersøgt ved Mössbauerspektroskopি.

IMFUFA tekst nr. 168/88

276 pages

ISSN 0106-6242

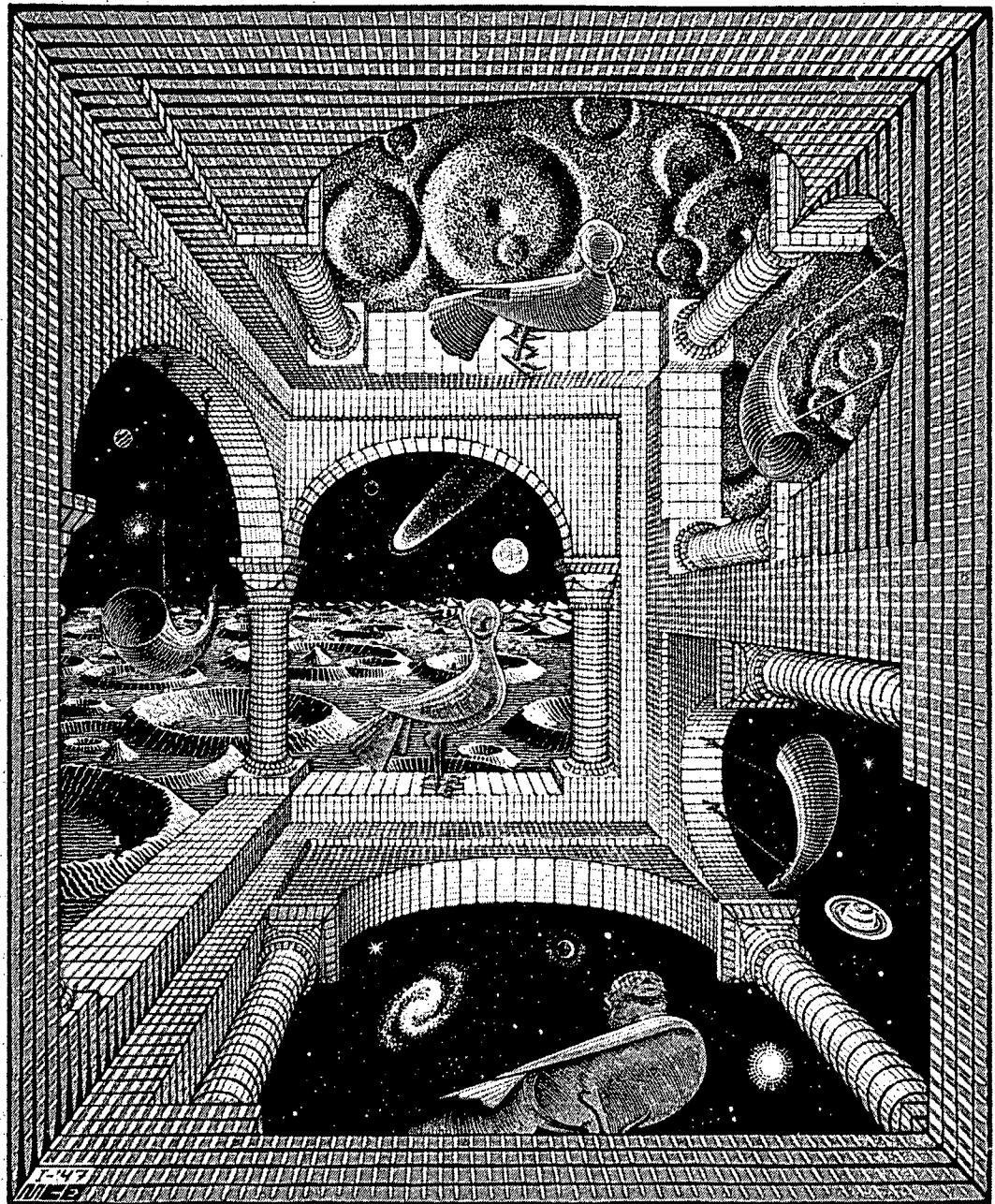
---

ABSTRACT.

This work represents a combination of graduate thesis in physics and study-project in chemistry at Roskilde University Center. It has been carried out at the Physics Laboratory, H.C. Ørsted Institute, University of Copenhagen.

It is related to the study of the planet Mars through Mars simulation experiments and the study of Mars sample analogues, using Mössbauer spectroscopy.

The main results of this thesis are briefly outlined in english in appendix C (page 273), which I refer to.



M.C. Escher: Another world.

## INDLEDNING.

Denne afhandling, der er et kombinationsprojekt, udgør den afsluttende specialeopgave i fysik samt modul II projekt i kemi ved Roskilde Universitetscenter, og den er udført ved Fysisk Laboratorium, H.C. Ørsted Institutet.

Arbejdet er foregået i Mössbauergruppen, der generelt er beskæftiget med studiet af Solsystemets dannelse og udvikling, gennem undersøgelser af meteoritter ved Mössbauerspektroskopি.

En særlig gruppe meteoritter, SNC-meteoritterne, der menes at komme fra planeten Mars, er de senere år blevet studeret intensivt.

Mössbauergruppen har derigennem fået en speciel interesse i studiet af Mars' udvikling, især overladens petrologi, mineralogi og geokemi.

Det skal også ses i relation til følgende 3 forhold:

- 1) Nyere forskningsresultater tyder på, at planeterne Mars og Jorden, der er dannet under samme fysiske og kemiske betingelser, sandsynligvis også har udviklet sig helt tilsvarende den første milliard år. I denne periode opstod livet på Jorden, og det er således muligt, at der også på Mars findes fossile rester af en tidlig (præ)biologisk udvikling.

- 2) De 2 Orbiter/Lander missioner. Viking 1 og 2, fra 1976 afslørede overraskende resultater på Mars. Marsjorden blev bl.a. fundet at være højt oxideret, meget reaktiv og selvsterilliserende, hvilket ikke giver mulighed for komplex organisk kemi på Mars i dag. Marsjorden blev endvidere fundet at indeholde ca. 5% stærkt magnetiske mineraler.
- 3) En omfattende serie Mars-missioner de kommende 2 årtier, der kulminerer med en bemanded Mars-landing vil kræve intensive laboratorie- og studieprogrammer. Her har Mössbauergruppen og andre forskningsinstitutioner i Danmark store muligheder for at markere sig, idet videnskabelige forskningsprogrammer i relation til Mars generelt er gennemførlige indenfor en lille økonomisk ramme.  
Det har bl.a. betydet, at Mössbauergruppen netop er ved at indlede bilaterale samarbejdsaftaler med Institut for nukleær kemi og teknologi i Polen om udvikling af eksperimenter i forbindelse med en kommende sovjetisk Lander-mission på Mars.

Specialet beskæftiger sig med laboratorie-simulering og Mars-analog studier, der således tegner sig for et nyt anvendelsesområde af Mössbauerspektroskopien.

Af samme grund har den eksperimentelle side af specialet bredt sig ud over især 3 retninger i Mars-simulering og Mars-analoger.

Endvidere har afhandlingen sightet mod en bred indføring, der vil kunne udgøre et samlet grundlag for kommende Mars-studier. Der er således også tilstræbt en populær fremstilling, der tilgodeser både fysisk, kemisk eller geologisk tilgang.

Den er naturligt adskilt i henholdsvis en teoretisk og en eksperimentel del (del 1 og 2). Del 1 giver en oversigt over Mars-forskningens hidtidige resultater, mens del 2 udgør den egentlige opgave, der formuleres i kapitel 3 (side 132). Læsere med et forhåndskendskab anbefales derfor at begynde direkte med kapitel 3.

Del 1 omfatter en elementær præsentation af teorierne for Solsystemets dannelse og de terrestriske planeters udvikling. Herunder gives en kort beskrivelse af meteoritter, især SNC-meteoritterne.

Dernæst følger de egentlige baggrundsstudier af Mars, der skitserer væsentlige resultater om petrologi, mineralogi og geokemi på Marsoverfladen.

På baggrund af dette defineres i kapitel 3 spørgsmålene der har bestemt det eksperimentelle arbejde.

Del 2 omfatter de 3 retninger i det eksperimentelle arbejde:

- 1) Mars-simulering af fotokemisk oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$  i vandigt, oxygenfrit miljø.
- 2) Undersøgelse af såkaldte palagoniter (forvitningsprodukt af en basaltisk glas) som petrogenisk model for Marsjordens dannelse.
- 3) Undersøgelse af røde tropejorde, der med dets ofte stærkt magnetiske karakter, udgør en analog til Marsjorden.

Endvidere er der i afhandlingen medtaget 3 appendices.

I appendix A gives en kort beskrivelse af jernoxiders strukturer, interrelationer, samt dannelse og udbredelse i naturen.

Appendix B omfatter en elementær indføring i Mössbauer-spektroskopi og superparamagnetisk relaxation, især med henblik på jernoxider.

Nogle af denne specialeopgaves resultater har været præsenteret under poster-sessions ved 3rd Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy i maj 1988.

Poster-abstract fra denne konference er medtaget som appendix C.

Specialet har endvidere involveret arbejde med at designe og bygge en kvælstofkryostat til anvendelse i lavtemperatur Mössbauerspektroskopi.

På grund af afhandlingens omfang er dette arbejde imidlertid ikke medtaget her.

Det skal også bemærkes, at jeg har tilstræbt et læsevenligt format (dvs. 26 linier pr. side), men det betyder også, at det fylder ca. dobbelt så meget som en normal maskinskrevet side. Læseren skal derfor ikke lade sig afskrække af det store sideantal.

Sluttelig vil jeg benytte lejligheden til at takke alle de mennesker, der har været involveret i dette projekt.

Især vil jeg rette en tak til følgende:

Erik Larsen (Kem.Inst./KVL) for igangsættende inspiration til de fotokemiske eksperimenter.

Michael Brorson og Claus Schäffer (Kem.Lab.1/HCØ) for vejledning og laboratorie-faciliteter i forbindelse med de fotokemiske eksperimenter.

Alfred Hermansen (Fys.Lab./HCØ) for engagement og apparatur til spektralundersøgelser af Hg-lamper.

Jannie Nielsen (Fys.Lab./HCØ) for 9 måneders tålmodig sortering af tropejorde.

Alexander Braude (Fys.Lab./HCØ) og Søren Linderoth (Lab.Tek.Fys./DTH) for deres engagement i optagelse og analyse af røntgenspektre.

H.G. Jensen (Fys.Lab./HCØ) for en betydelig indsats med computer-behandling af spektrale data.

Malte Olsen (Fys.Lab./HCØ) for en meget hjælpsom stimulering med især kryostatteknik.

Jens Martin Knudsen (Fys.Lab./HCØ) for et altid inspirerende engagement gennem hele projektet.

H.C. Ørsted Institutet,

den 30. august 1988.

Birger Lundsgaard

## INDHOLDSFORTEGNELSE.

### DEL 1. Studier: SOLSYSTEMETS DANNELSE, DE TERRESTRISKE PLANETERS UDVIKLING OG MARSOVERFLADEN.

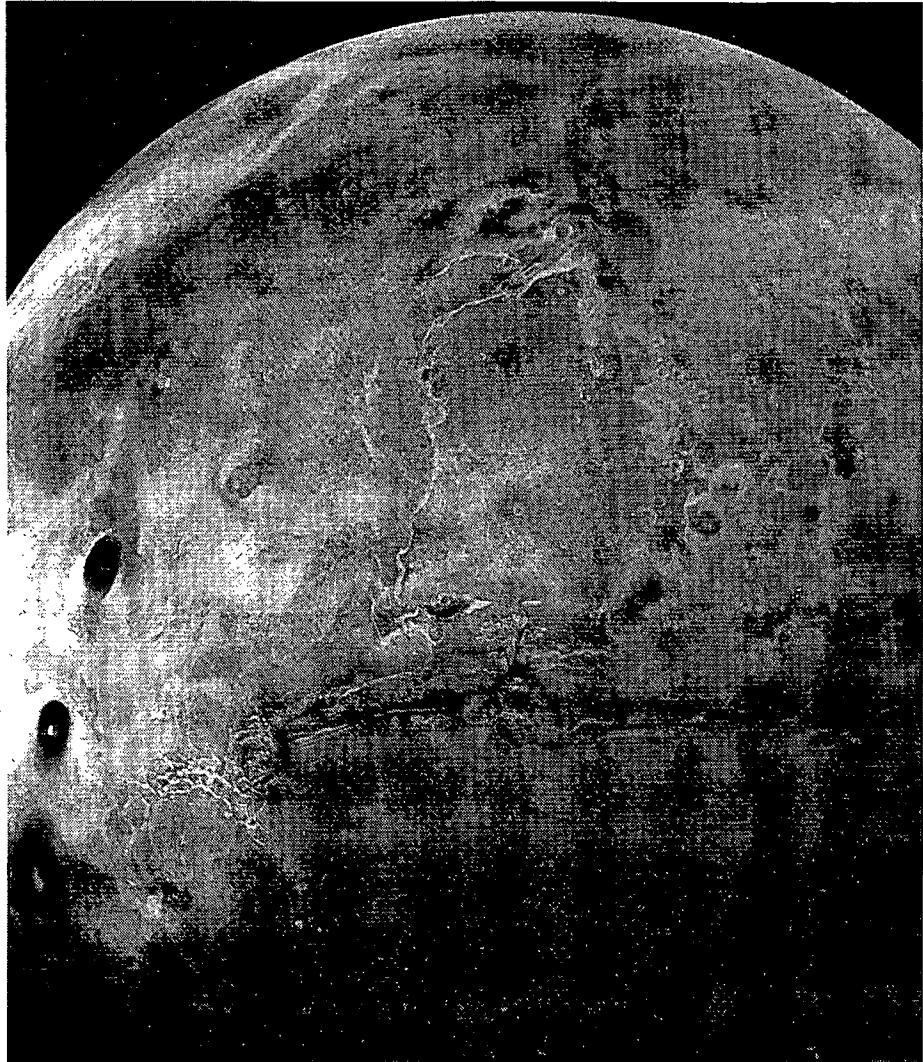
1. SOLSYSTEMETS DANNELSE OG UDVIKLING.	side	12
1.1 Gravitationel kollaps fra en interstellar sky.		15
1.2 Den primitive soltåges dannelsse.		19
1.3 Kondensation i soltågen.		23
1.4 Dannelsse af de terrestriske planeter.		28
1.5 De terrestriske planeters sammensætning.		34
1.6 Klassifikation af meteoritter.		41
1.7 SNC-akondritter.		47
Referencer.		56
2. OVERFLADEN AF PLANETEN MARS.	side	61
2.1 Marsatmosfæren.		69
2.2 Magnetiske partikler i overfladematerialet.		76
2.3 Marsoverfladens kemiske sammensætning.		87
2.4 Marsoverfladens mineralogi og petrologi.		96
2.5 Marsoverfladens kemiske reaktivitet.		105
2.6 Klimatiske ændringer på Mars.		115
Referencer.		123
3. SAMMENFATNING OG PROBLEMFORMULERING.	side	132

**DEL 2. Eksperimentelt og resultater: LABORATORIE-SIMULERING OG MARS-ANALOGER UNDERSØGT VED MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI.**

<b>4. FOTOSTIMULERET OXIDATION AF Fe<sup>2+</sup> (aq).</b>	<b>side 140</b>
4.1 Banded Iron Formation.	144
4.2 Eksperimentel fotokemi.	152
4.3 Mössbauerspektroskopi af oxidationsproduktet.	159
4.4 Konklusion.	164
Referencer.	166
<b>5. ISLANDSKE PALAGONITER.</b>	<b>side 170</b>
5.1 Mössbauerspektroskopi af palagoniter.	174
5.2 Konklusion.	182
Referencer.	184
<b>6. DEN RØDE TROPEJORD.</b>	<b>side 185</b>
6.1 Mössbauerspektroskopi af røde tropejorde.	190
6.2 Konklusion.	201
Referencer.	203
<b>7. DISKUSSION OG VIDERE UNDERSØGELSER.</b>	<b>side 204</b>
7.1 Mars-missioner i fremtiden.	212
Referencer.	215

<b>APP. A. JERNOXIDER I NATUREN.</b>	<b>side 217</b>
A.1 Jernoxiders strukturer.	219
A.2 Jernoxiders interrelationer.	226
A.3 Dannelse og udbredelse i naturen.	231
Referencer.	237
<b>APP. B. MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI.</b>	<b>side 239</b>
B.1 Mössbauereffekten.	240
B.2 Mössbauer-parametrene.	244
B.3 Mössbauerspektroskopi af jernoxider.	251
B.4 Superparamagnetisk relaxation.	258
Referencer.	268
<b>APP. C. MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND THE STUDY OF THE EVOLUTION OF MARS.</b>	<b>side 273</b>
(Poster-abstract til 3rd Seeheim Workshop on Mössbauer Spectroscopy)	

**SOLSYSTEMETS DANNELSE, DE TERRESTRISKE  
PLANETERS UDVIKLING OG MARSOVERFLADEN.**



**DEL 1. TEORETISKE STUDIER.**

## KAP. 1. SOLSYSTEMETS DANNELSE OG UDVIKLING.

Det er almindeligt accepteret, at Solsystemet er dannet af en roterende sky af gas og støv for ca.  $4.6 \cdot 10^9$  år siden. Skyen trak sig sammen som følge af et gravitationelt kollaps, og på grund af rotationen skete sammentrækningen især parallelt med rotationsaksen. Sammentrækningen vinkelret på denne akse blev bremset af en balance mellem gravitationskraften og centrifugalkraften af den roterende sky.

Resultatet blev en flad, skiveformet sky, den primitive soltåge, i hvilken Solen dannedes i centrum (se figur 1). Flere og flere partikler kondenserede som følge af en langsom afkøling, og partiklerne samlede sig i stadig større legemer, planetesimaler, der med tiden voksede til planeterne og deres satellitter.

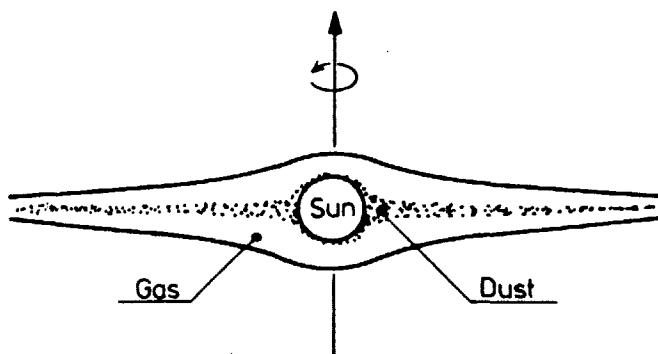


Fig. 1. Den primitive soltåge af gas og støv.  
(Fra Knudsen, ref. 1.8)

Solsystemet afspejler idag væsentlige træk i dannelsesprocessen. Planetbanerne ligger i samme plan som den oprindelige skives plan. Alle planeterne bevæger sig i samme retning omkring Solen, og omløbsretningen er bestemt af rotationen i den oprindelige sky. Endvidere er de fleste planeters egenrotationsakse groft taget i samme retning som omløbsretningen af den oprindelige sky.

Det grundlæggende billede af Solsystemets dannelse har været kendt i mere end 300 år. Det blev oprindeligt foreslået af Descartes i 1644, og er senere videreudviklet af bl.a. Kant og Laplace. Men endnu eksisterer der ikke nogen fuldstændig og generel teori for Solsystemets dannelse og udvikling.

Imidlertid er der gennem de sidste 30 år tilført en kolosal mængde information - dels fra undersøgelser af meteoritter og dels gennem observationsdata fra rumsonder. Endvidere har komplicerede computermodeller haft en stor betydning for behandlingen af de indhentede data.

Denne information har bidraget væsentligt til en forståelse af de fysiske og kemiske processer, der har

karakteriseret dannelsen og den tidlige udvikling af Solsystemet. Men den nye indsigt har stort set været begrænset til isolerede trin i dannelsesprocesserne. Det har medført, at teorien for Solsystemets dannelsel til-syneladende fremstår stadig mere fragmentarisk, hvor sammenhængene imellem de enkelte udviklingstrin er mere eller mindre ukendte.

Der er grundlæggende et tale om 6 udviklingstrin i de tidlige dannelsesprocesser:

1. Sammentrækning fra en interstellar sky.
2. Dannelsel af soltågen.
3. Dannelsel af Solen.
4. Kondensation i soltågen.
5. Dannelsel af planeterne.
6. Spredning af overskydende gas fra soltågen.

Alle 6 udviklingstrin må nødvendigvis have fundet sted, men der er muligvis ikke nogen tydelig adskillelse mellem trin 4 og 5, ligesom trin 6 evt. kom før trin 5.

### 1.1 GRAVITATIONEL KOLLAPS FRA EN INTERSTELLAR SKY.

I en spiralgalakse som Mælkevejen anses det interstellare gas og støv at udgøre ca. 10% af massen, der hovedsagligt er koncentreret i det galaktiske plan.

Den primære stjernedannelse sker især på indersiden af spiralarmene. Det sker i interstellare skyer, f.eks. Orion-tågen som er vist på figur 2, hvor gravitationel instabilitet fører til en sammentrækning.

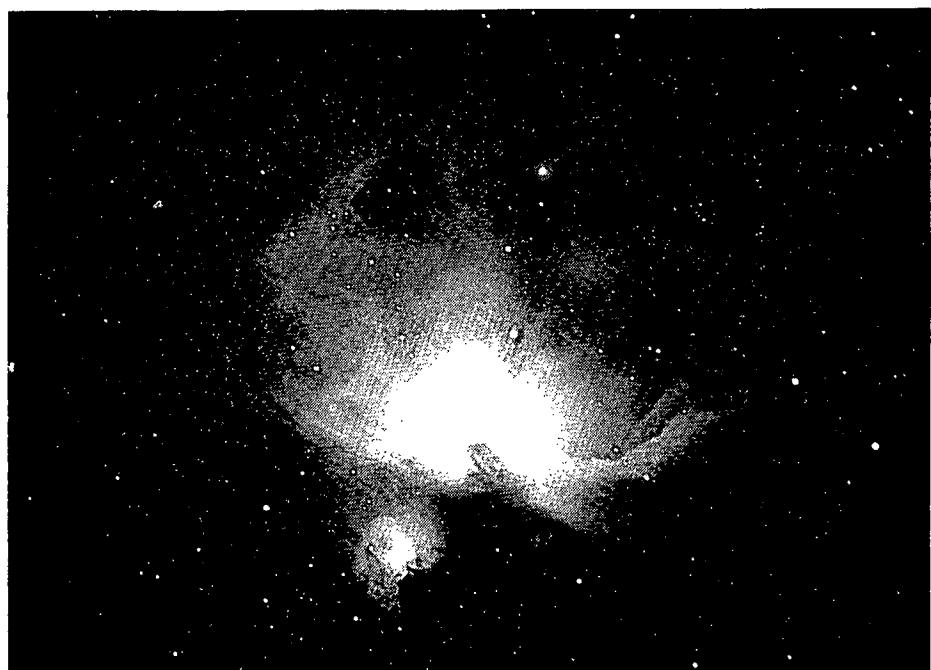


Fig. 2. Orion-tågen. Interstellar sky af gas og støv, der er oplyst af unge lysstærke stjerner.

(Fra Kaula, ref. 1.7)

Over relativ lang tid kan skyen anses at være i ligevægt, og der vil således eksistere en ballance mellem især skyens termiske ekspansion og dens gravitationelle sammentrækning.

Instabilitet, der fører til kollaps, afhænger især af temperaturen  $T$ , stofkoncentrationen  $n_{H_2}$  (her antallet af  $H_2$ -molekyler pr.  $cm^3$ ) samt den totale masse  $M$ , der undergår et kollaps ( $M$  er her i enheder af Solens masse  $M_\odot$ ). Det kan udtrykkes i Jeans betingelse:

$$M = 20 \cdot \sqrt{T^3/n_{H_2}} \quad (1)$$

Et område med  $T = 10^0$  K og  $n_{H_2} = 10^5$   $cm^{-3}$  vil ifølge (1) føre til gravitationel kollaps, hvis dets masse er  $2 \cdot M_\odot$ . Tætheder af den størrelsesorden er også observeret i centrale dele af tætte interstellare skyer, mens mere typiske værdier af  $n_{H_2} \approx 10^3$   $cm^{-3}$  fører til kritiske masser på  $M \approx 20 \cdot M_\odot$ .

Imidlertid skulle dannelsesraten af nye stjerner være 30-100 gange større end observeret, hvis Jeans betingelse skulle gælde.

Det skyldes, at interstellare skyer ofte roterer og dermed modvirker et kollaps på grund af centrifugalkræfter-

ne. Ligeledes giver ioniseret stof anledning til et magnetfelt, der bidrager til et indre tryk.

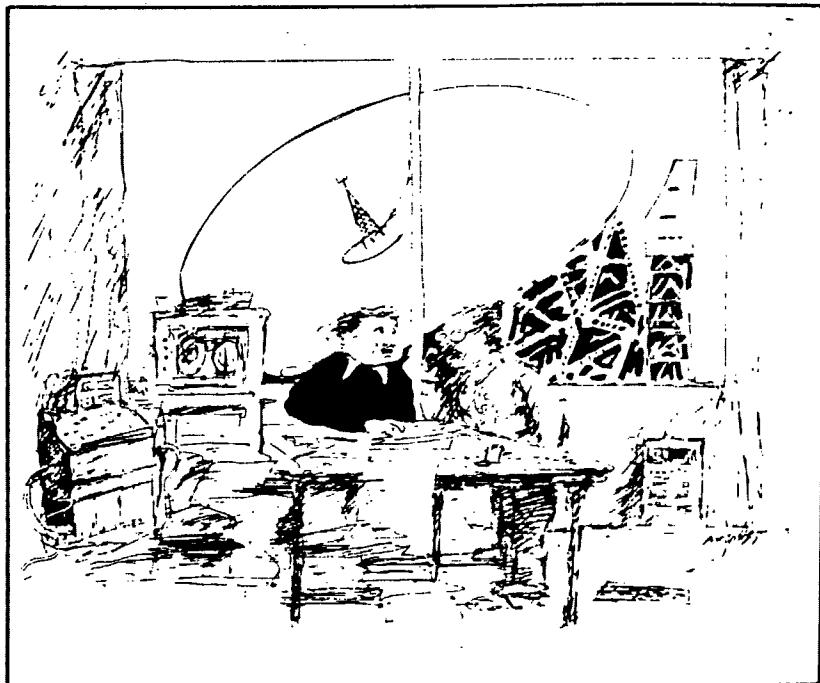
Derfor kan den reelle kritiske masse være betydelig større end forudsagt af Jeans betingelse.

De fleste interstellare skyer er derfor stabile, med mindre et gravitationalt kollaps udløses af ydre påvirkninger. Der er især 2 typer ydre påvirkninger, der anses at have betydning for gravitationel kollaps i interstellare skyer. Det er dels galaktiske tæthedsbølger og dels chokeffekter fra nærliggende supernova-ekspllosioner.

I tæthedsbølgeteorien opfattes spiralarmene som stående bølger, og når galaktisk stof roterer ind i disse områder, presses stoffet sammen i tætte skyer, der derved kan udløse et gravitationel kollaps. Mælkevejen anses at indeholde 2 hoved-spiralarme, og stof nær Solsystemet vil derved passere igennem en spiralarm hver  $\approx 10^8$  år.

De lysstærke kæpestjerner har levetider af størrelsesordenen  $10^6$  år, inden de eksploderer i supernovaer og beriger det interstellare stof med tungere grundstoffer. Mange generationer af stjerner har således bidraget til stoffets og Mælkevejens evolution, inden Solsystemet blev dannet for ca.  $4,6 \cdot 10^9$  år siden.

Dannelsen af vort eget Solsystem kan muligvis være ud-  
løst af en supernova-eksplosion. Isotop-anomalier i  
nogle af de primitive meteoritter peger i den retning.  
Heri findes inklusioner med overskud af  $^{26}\text{Mg}$ , der er  
henfaldsprodukt af det kortlivede, radioaktive  $^{26}\text{Al}$ . Ved  
supernova-eksplosioner dannes en række forskellige iso-  
toper, herunder  $^{26}\text{Al}$ , og overskudet af  $^{26}\text{Mg}$  kan således  
være kondenserede rester af en supernova. (Wasson, ref.  
1.19).



*"It's a message from the spiral  
nebula in Andromeda. They want  
us to play Bruce Springsteen!"*

Når tætheden i lokale områder af en interstellar skyl bliver meget højere end normalt, kan dele af skyen trække sig sammen som følge af instabilitet.

Modelberegninger viser, at skyen efter at have trukket sig sammen til ca. 1/10 af dens oprindelige linære dimensioner, bliver yderligere ustabil og splitter op i mindre sky-fraktioner (Cameron, ref. 1.3).

Det sker fordi det interstellare stof i stadig højere grad beskytter den sammenfaldende skys indre imod lyset fra omkringliggende stjerner, hvorved temperatur og tryk falder. Opsplitningen i sky-fraktioner fortsætter under skyens videre sammentrækning.

Tabet i gravitationel energi omsættes under sammentrækningen til termisk energi. Under det meste af sammentrækningen er skyen tilstrækkelig gennemsigtig til, at den termiske energi kan forsvinde som varmestråling.

Men under de senere faser med høj massetæthed bliver skyen stadig mere ugenemsigtig, og skyen kan derfor ikke slippe af med den overskydende termiske energi.

Derved stiger temperaturen betydeligt, og ligeledes hastighederne i det sammenfaldende stof. Med temperaturen

vokser også ionisationsforholdene og dermed skyens magnetfelt. Det kan give anledning til en uadrettet transport af impulsmoment (Kaula, ref. 1.7).

Stoffet i skyen blandes således homogent af den opståede turbulens, og efterhånden som den dæmpes, dannes en flad, skiveformet sky, den primitive soltåge, der er varm i centeret og kold i randen. Protosolen har i denne fase en lysstyrke på  $10^2$ - $10^3$  gange Solens lysstyrke i dag. Figur 3 viser en sjælden optagelse af denne dannelsesproces.

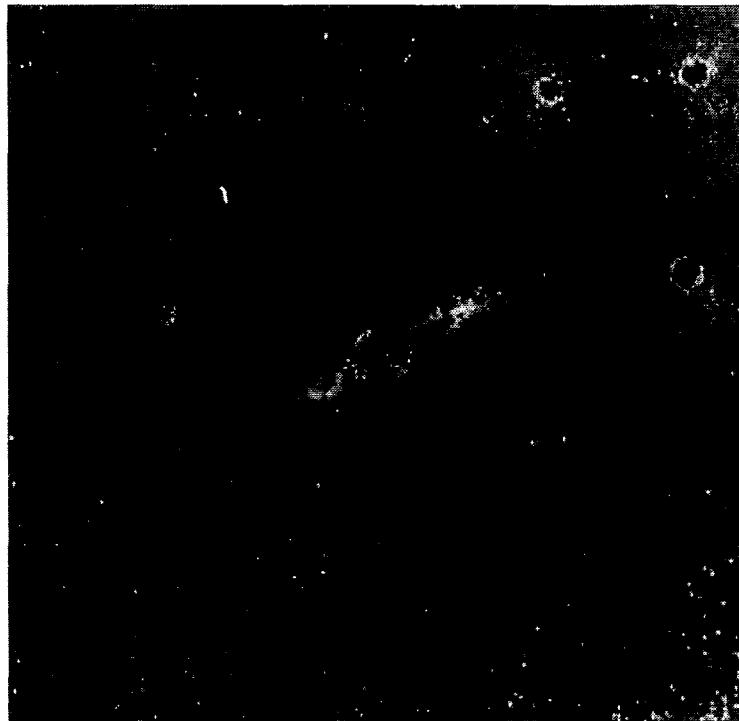


Fig. 3.  $\beta$ -Pictoris. En soltåge på den sydlige stjernehimmel ca. 50 lysår fra Solen.  
(Fra Sagan og Druyan, ref. 1.14)

For en sky med massen  $\approx 1 \cdot M_{\odot}$  sker sammentrækningsfasen fra  $\approx 10^5$  AU til 10 AU i løbet af ca.  $10^6$  år (Wasson, ref. 1.19). Ved undersøgelse af primitive meteoritter er det fundet, at temperaturen i den nydannede soltåge har nået mindst  $1400^{\circ}$  K ved  $10^{-6}$  atm og  $1700^{\circ}$  K ved  $10^{-2}$  atm, afhængig af den radielle afstand.

Varigheden af højtemperaturfasen anslås til  $10^4$ - $10^6$  år (Wasson, ref. 1.19). I den fase vil langt den største del af kondenseret stof fordampe, for senere at re-kondensere, når soltågen afkøler.

Som følge af de voksende turbolens- og ioniseringsforhold, sker der en betydelig transport af impulsmoment fra skyens centrale dele. Derved vokser også kollapset i centeret dramatisk på grund af det aftagende centrifugaltryk. Ud til en afstand på ca. 0.2 AU er sammentrækningen voldsom, hvilket opdeler skyen i en relativ langsomt roterende protosol, omgivet af en hurtigere roterende skive af primært gas.

Når de centrale dele i protosolen opnår den kritiske temperatur på  $\approx 5 \cdot 10^6$   $^{\circ}$ K, starter kernereaktionen af hydrogen, der stabiliserer sammentrækningen.

Herefter begynder soltågen at afkøle meget langsomt, og stoffet begynder at re-kondensere.

De første ca.  $10^6$  år efter Solens dannelse udsættes den omgivende soltåge for en intens solvind, hvorunder flere tiendededele af Solmassen antages at forsvinde i det ydre rum. Det er den såkaldte T-Tauri fase, der sandsynligvis skyldes hydrodynamiske udvidelser af gassen i Solkoren.

KONDENSATION I SOLTÅGEN.

Mens soltågen afkølede kondenserede stoffet, begyndende med de mest refraktive stoffer. Trykket har typisk været  $10^{-4}$  atm. og derfor skete kondensationen direkte fra gas- til faststoffase.

Som følge af den homogent blandede gas har gassammensætningen i soltågen stort set været den samme, som findes i Solatmosfæren idag. Den relative sammensætning af de mest hyppige grundstoffer ses af figur 4.

ELEMENT	ABUNDANCE	$\log_{10}(\text{ABUNDANCE})$
H	$2.66 \cdot 10^{10}$	10.425
He	$1.8 \cdot 10^9$	9.255
O	$1.84 \cdot 10^7$	7.265
C	$1.11 \cdot 10^7$	7.045
Ne	$2.6 \cdot 10^6$	6.415
N	$2.31 \cdot 10^6$	6.364
Mg	$1.06 \cdot 10^6$	6.025
Si	$1.00 \cdot 10^6$	6.000
Fe	$9.0 \cdot 10^5$	5.954
S	$5.0 \cdot 10^5$	5.699
Ar	$1.06 \cdot 10^5$	5.025
Al	$8.5 \cdot 10^4$	4.929
Ca	$6.25 \cdot 10^4$	4.796
Na	$6.0 \cdot 10^4$	4.778
Ni	$4.78 \cdot 10^4$	4.679

Fig. 4. Den kosmiske sammensætning af de 15 mest hyppige grundstoffer, relativt  $10^6$  Si-atomer.  
(Fra Costa, ref. 1.5)

Under kondensationen dannedes mineraler af de hyppigste grundstoffer, mens sporstofferne blev fordelt i disse mineraler.

Fra hydrodynamiske modeller er temperatur og tryk i en sammenfaldende interstellar sky blevet estimeret.

I en model af Cameron og Pine for en skiveformet soltåge, falder temperatur og tryk over  $2000^{\circ}$  K og  $10^{-2}$  atm ved centeret til ca.  $200^{\circ}$  K og  $10^{-5}$  atm ved en radiel afstand på 10 AU i midtplanet. Vinkelret på planet falder temperatur og tryk meget hurtigt. (Cameron og Pine, ref. 1.2).

Grossman og Larimer har med udgangspunkt i denne model anvendt termodynamiske beregninger til at bestemme kondensations-rækkefølgen af forskellige mineraler i en afkølende soltåge. (Grossman og Larimer, ref. 1.6).

Kondensationerne er antaget at ske under ligevægtsbetingelser, hvor kondensaterne forbliver i fuldstændig termisk og kemisk ligevægt med gasfaserne ved lavere temperatur. Fra undersøgelser af meteoritter viser denne antagelse sig at være god.

Kondensationstemperaturen af et stof er i almindelighed

afhængig af koncentrationen af øvrige tilstedevarende stoffer, og gassammensætningen afhænger naturligvis også af tidlige kondensedede stoffer.

Resultatet af Grossman og Larimer's beregninger er skitseret i figur 5, der viser kondensationstemperaturen som funktion af tryk for en række karakteristiske mineraler i soltågen. Det er bl.a. interessant, at kondensationsrækkefølgen stort set er uafhængig af trykket, der i høj grad repræsenterer den radielle afstand i soltågen.

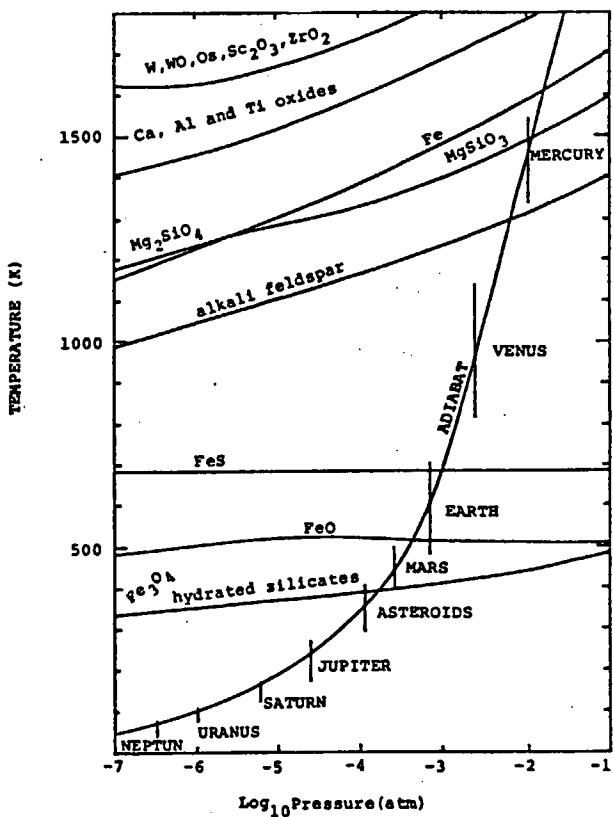


Fig. 5. Kondensationsrækkefølgen i soltågen.  
(Fra Vieira, ref. 1.18)

De første kondensater i en afkølende soltåge består af en gruppe refraktive sporstoffer, som f.eks. Os, Re og Zr. De vil allerede kondensere over  $1700^{\circ}$  K.

Ved  $1680^{\circ}$  K kondenserer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corundum), der indeholder et af hovedgrundstofferne, og ved  $1500^{\circ}$  K er al Ti og det meste af Ca kondenseret som  $\text{CaTiO}_3$  (perovskit) og  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  (gehlenit).

De sjældne jordarter U, Pu, Th, Ta og Nb kan her kondensere som faststofopløsninger i  $\text{CaTiO}_3$ .

I modsætning til Ca, Al og Ti er mindre end 10% af det totale Mg og Si kondenseret ved  $1390^{\circ}$  K, hvor  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  (diopsid, en clinopyroxen) kondenserer. Tilsvarende begynder Fe at kondensere ved  $1375^{\circ}$  K, efterfulgt af Ni og Co.

Ved  $1370^{\circ}$  K kondenserer det meste af Mg til jernfrit olivin  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (fosterit). Det reagerer senere med vanddamp under forbrug af den resterende Si-gas til dannelsen af jernfrie ortopyroxener  $\text{MgSiO}_3$  (enstatit).

Mineraler, der kondenserer over  $1250^{\circ}$  K, klassificeres som refraktive stoffer. Umiddelbart under denne temperatur kondenserer Cu, Ge og Ga som faststofopløsninger i metaller, og ved  $1200^{\circ}$  K kondenserer Na, K og Rb også som faststofopløsninger i tidlige kondenseret plagio-

clas  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (albit), der er en feldspat.

Alkali-metallerne vil være fuldstændig kondenseret ved  $1000^{\circ}$  K. og Ag tilsvarende kondenseret ved  $750^{\circ}$  K.

Metallisk Fe begynder at oxidere betydeligt under  $750^{\circ}$  K hvor de jernholdige oliviner  $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$  og pyroxener  $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$  udgør ca. 1 mol% i silikatgrupperne.

Ved lavere temperatur vokser  $\text{Fe}^{2+}$  indholdet hurtigt, og troilit  $\text{FeS}$ , der dannes ved reaktion mellem  $\text{H}_2\text{S}$ -gas og metallisk Fe, bliver stabilt ved  $700^{\circ}$  K.

Mellem  $600^{\circ}$  K og  $400^{\circ}$  K kondenserer Pb, Bi, In og Tl. Ved  $400^{\circ}$  K dannes også magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , og Mg-holdige silikater reagerer med vanddamp og danner hydrerede silikater under  $350^{\circ}$  K.

Under  $200^{\circ}$  K kondenserer flygtige gasser som Ar og hydreret methan og ammoniak.

Det skal bemærkes, at med alkali-feldspat forsvinder de mest hyppige metaller, undtagen Fe, og FeO-linien i figur 5 markerer en nedre grænse for  $\text{Fe}^{2+}$  at diffundere ind i silikater.

#### 1.4

#### DANNELSE AF DE TERRESTRISKE PLANETER.

På figur 5 er også skitseret de sandsynlige tilstænde, der har eksisteret ved dannelsen af planeterne og asteroiderne. Det følger af Grossman og Larimer's kondensationsmodel, at Solsystemet afspejler en kemisk differentieret sammensætning på det interplanetariske niveau. Det giver sig også udtryk i planeterne, der kan klassificeres i 2 hovedgrupper: De terrestriske planeter (Jordlignende), Merkur, Venus, Jorden og Mars, der især er dannet af de stenede højtemperaturkondensater, og de store, ydre planeter, Jupiter, Saturn, Uranus og Neptun der består af lavtemperaturkondensater og flygtige stoffer. Pluto regnes ikke som en egentlig planet, idet den i mange henseender, især størrelse og sammensætning, minder om en planetsatelite.

Massen af de terrestriske planeter udgør mindre end 0,5% af planetssystemet, og dermed mindre  $\approx 5 \cdot 10^{-4}\%$  af Solsystemet. Alligevel udgør de en betydelig kilde til studiet af planetssystemers dannelse.

Planeterne antages at være dannet ved kontinuerlig akkumulation af kondenserede interstellare partikler og legemer.

I Cameron og Pine's model af soltågen optræder 2 konvektive områder. Det ene område dannes som følge af disso-ciation af  $H_2$  ud til en afstand på ca. 1 AU, og det andet område findes i afstanden ca. 2-10 AU, hvor bl.a. metallisk Fe giver anledning til lav gennemsigtighed.

I det indre konvektive område, hvor temperaturen er over  $2000^{\circ}$  K, vil stof ikke kondenserer, og der forekommer ikke akkumuleringsprocesser.

De terrestriske planeter er sandsynligvis dannet af stof i den første del af det ydre konvektive område.

De turbulente gashvirvler har accelereret de interstel-lare partikler til relative hastigheder - typisk op til 1 km/s - hvor de kolliderer tilfældigt og mere eller mindre uelastisk med hinanden. Kondenseret is på over-fladen af partiklerne har fremmet akkumuleringen, og mens de vokser til mm- eller cm-størrelse, drives de ned mod midtplanet på mindre end  $10^3$  år (Cameron, ref. 1.3).

Derved har tætheden i midtplanet vokset med flere stør-relsesordener i løbet af få hundrede år. På grund af den radielle trykgradient i gassen, opnår legemerne relative hastigheder, der vokser med legemernes størrelse. Has-tighederne når en kritisk grænse, hvor relative store

legemer, planetesimaler, tilordnes Keppler-baner omkring centeret i soltågen.

For partikler  $\leq 1$  cm er akkumuleringsprocesserne domineret af ikke-gravitationelle kemiske og fysiske tiltrækningskræfter, f.eks. magnetiske. De gravitationelle kræfter vil derimod dominere for legemer  $\geq 1$  km. Hvordan akkumuleringen er foregået i det mellemliggende område, er endnu meget uklart.

Legemernes relative hastigheder har også haft stor betydning for akkumuleringsprocessen. Relative hastigheder, der er for store, fører til, at planetesimalerne sønderdeles, mens legemerne højst går i bane om hinanden, hvis de relative hastigheder er for små.

Wetherill har i en simuleringsmodel for akkumulering af planetesimaler skønnet, at den største akkumuleringsefekt opnås ved relative hastigheder af samme størrelsesordenen som den gravitationelle undslippelseshastighed fra legemerne (Wetherill, ref. 1.20).

Der er stadig stor usikkerhed omkring tidsskalaen for planetdannelsen. Hvis akkumuleringstiden er lang i forhold til afkølingen af soltågen, vil planeterne være dannet af homogent akkumulerende planetesimaler (den homogene akkumuleringsmodel).

Planetdannelsen antages her at være afsluttet efter  $10^8$  år. Ved computersimulering med forskellig planetesimalstørrelser er det således skønnet, at Jorden blev dannet på  $40 \cdot 10^6$  år (Wetherill, ref. 1.20).

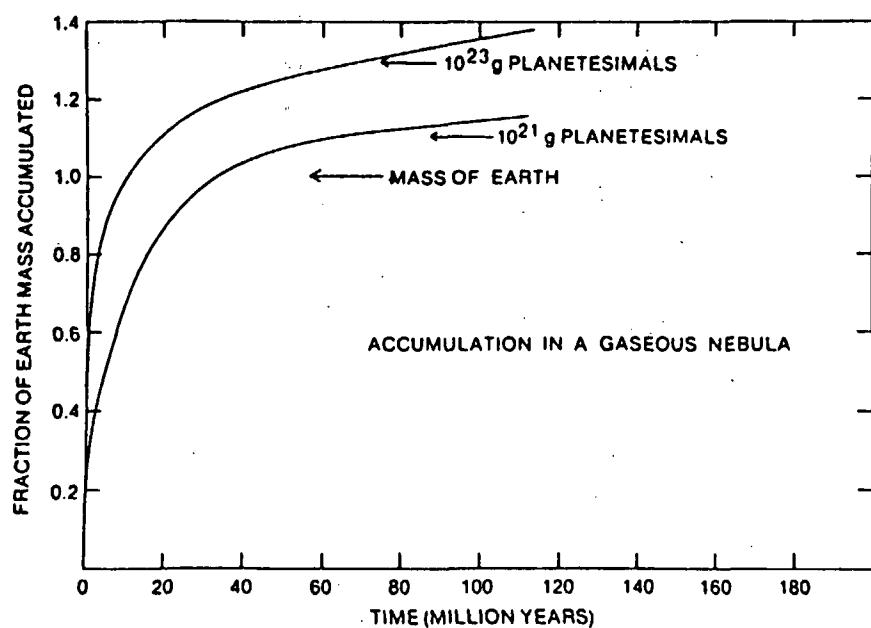


Fig. 6. Simulering af planetdannelse med udgangspunkt i 2 forskellige planetesimalstørrelser.  
(Fra Wetherill, ref. 1.20)

Hvis akkumuleringstiden derimod er af samme størrelsesorden som afkølingstiden, vil planeterne udvikle sig lag på lag, begyndende med højtemperaturkondensaterne (den heterogene akkumuleringsmodel). Herefter vil en typisk terrestrisk planet have dannet en jern-kerne omgivet af en mindre Mg-holdig silikatkappe efter allerede  $10^4$  år.

T-Tauri vinden har spredt den overskydende gas i soltågen, hvor gassen ikke har været altfor massiv. Kæmpeplaneterne, Jupiter og Saturn, der er righoldig på lette gasser, anses derfor at være dannet ret tidligt. De lette gasser ville sandsynligvis være slynget væk af T-Tauri vinden, hvis ikke de var bundet til en stor protoplanet. Dannelsen af kæmpeplaneterne har sandsynligvis været domineret af et gravitationelt planetarisk kollaps, og adskiller sig derfor fra dannelsesprocesserne af de terrestriske planeter.

Det kan også forklare masseunderskudet i asteroidebältet og Mars' relativt lille masse. Planetdannelsen i asteroidebältet blev således sat istå, og de planetesimale rester bærer betydelige vidnesbyrd om det tidlige Sol-system.

Planeternes satelitter menes generelt at være dannet ved 2 forskellige mekanismer: Dels ved indfangning af uafhængigt dannede legemer, og dels ved dannelse fra en skiveformet subtåge, der har omgivet moderplaneten. Sammensætningsanomalier, især righoldig på højtemperaturkondensater, peger på, at Månen er indfanget, mens den sidste mekanisme menes at have domineret ved dannelsen af satelitterne omkring kæmpeplaneterne, Jupiter og Saturn.

Rotationen i den sammenfaldende interstellare sky har primært været bestemt af tilfældig turbulens. Som følge heraf er det sandsynligt, at der er dannet satelit-tåger i meget elliptiske baner, og det antages, at kometerne er dannet i disse satelit-tåger. De udgør idag en sky omkring Solsystemet, Oort-skyen, i en afstand på ca.  $10^5$  AU. Den menes at indeholde  $10^{12}$ - $10^{15}$  kometer, svarende til ca.  $10^3$  Jordmasser.

Kometer pertuberes af og til ind i det indre Solsystem hvor de indgår i ofte meget udstrakte periodiske ellipsebaner.

**Figur 7 giver en sammenhængende oversigt over relevante fysiske data for planeterne i Solsystemet.**

Body	Orbital Semimajor Axis		Mass		Equatorial radius (cm)	Density (g cm <sup>-3</sup> )	
	(cm)	(AU)	(g)	(M <sub>⊕</sub> )		Actual	At 1 atm, 298 K
Sun	—	—	$1.99 \times 10^{33}$	$3.33 \times 10^8$	$6.96 \times 10^{10}$	1.41	—
Mercury	$5.79 \times 10^{12}$	0.387	$3.30 \times 10^{26}$	0.0558	$2.44 \times 10^6$	5.42	5.2
Venus	$1.08 \times 10^{13}$	0.723	$4.87 \times 10^{27}$	0.815	$6.05 \times 10^6$	5.25	4.0
Earth	$1.50 \times 10^{13}$	1.000	$5.98 \times 10^{27}$	1.000	$6.38 \times 10^6$	5.52	4.0
Moon	$3.84 \times 10^{10}$	—	$7.35 \times 10^{26}$	0.0123	$1.74 \times 10^6$	3.34	3.4
Mars	$2.28 \times 10^{13}$	1.524	$6.42 \times 10^{26}$	0.107	$3.40 \times 10^6$	3.94	3.7
(Asteroids)	$\sim 4.2 \times 10^{13}$	$\sim 2.8$	$\sim 4 \times 10^{24}$	0.0007	—	—	—
Jupiter	$7.78 \times 10^{13}$	5.204	$1.90 \times 10^{30}$	318	$7.14 \times 10^9$	1.31	—
Saturn	$1.43 \times 10^{14}$	9.55	$5.69 \times 10^{29}$	95.1	$6.03 \times 10^9$	0.69	—
Uranus	$2.88 \times 10^{14}$	19.21	$8.70 \times 10^{28}$	14.5	$2.54 \times 10^9$	1.2	—
Neptune	$4.50 \times 10^{14}$	30.11	$1.03 \times 10^{29}$	17.2	$2.43 \times 10^9$	1.7	—
Pluto	$5.99 \times 10^{14}$	39.44	$1.31 \times 10^{28}$	0.0022	$\sim 1.5 \times 10^6$	~0.9	—

**Fig. 7. Baneradier, masser, egenradier og tæthed i Solsystemet.**  
**(Fra Wasson, ref. 1.19)**

## 1.5 DE TERRESTRISKE PLANETERS SAMMENSÆTNING.

Såvel den homogene som heterogene akkumuleringsmodel forklarer væsentlige træk i tætheder og sammensætning af de terrestriske planeter (se figur 7 og 8).

Merkur synes at have en Fe-Ni kerne omgivet af en kappe af Mg-silikater. Disse silikater indeholder sandsynligvis ikke  $\text{Fe}^{2+}$ , da kondensationstemperaturen har været for høj til at oxidere metallisk Fe i afstanden, hvor Merkur blev dannet. Kernen udgør af størrelsesordenen 65 vægt% af planeten.

Venus har også en Fe-Ni kerne, men planeten har en større kappe af silikater, og dermed en lavere tæthed end Merkur. Venus indeholder sandsynligvis kun en mindre mængde  $\text{Fe}^{2+}$ .

Kernen i Jorden består af Fe-Ni med et mindre indhold af et lettere mineral, sandsynligvis  $\text{FeS}$ . Silikatkappen på Jorden er en blanding af mediumtemperaturkondensater, f.eks. oliviner  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$  og pyroxener  $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Ca})\text{SiO}_3$ . Denne blanding, der kaldes pyrolit, består groft taget af 2/3 oliviner og 1/3 pyroxener. Fe/Mg-forholdet er ca. 1/5.

Mars indeholder meget lidt Fe-Ni i kernen, men antages at bestå af troilit FeS. Silikaterne i kappen antages at være rig på  $\text{Fe}^{2+}$ . Lavtemperaturkondensater, f.eks. hydrerede silikater, må have udgjort en ikke ringe mængde i akkumuleringsprocesserne, og derved gjort skorpen rig på oxideret Fe.

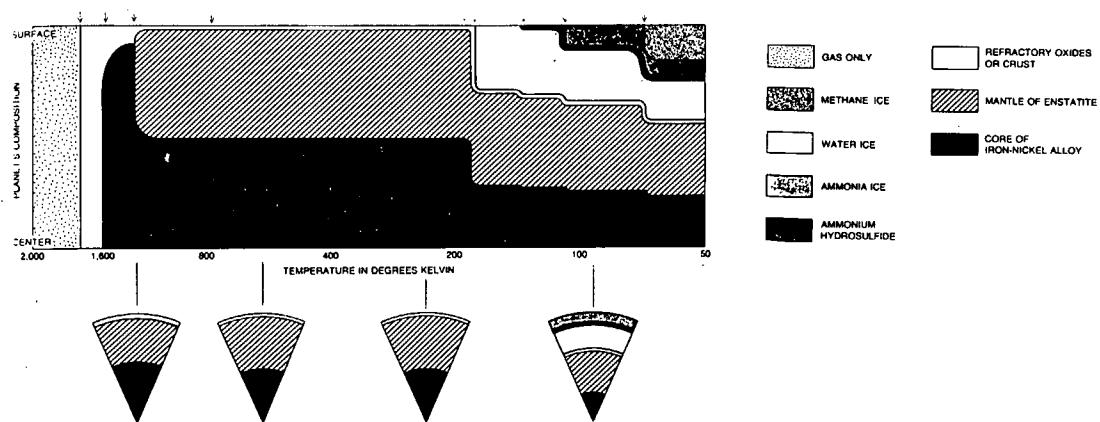
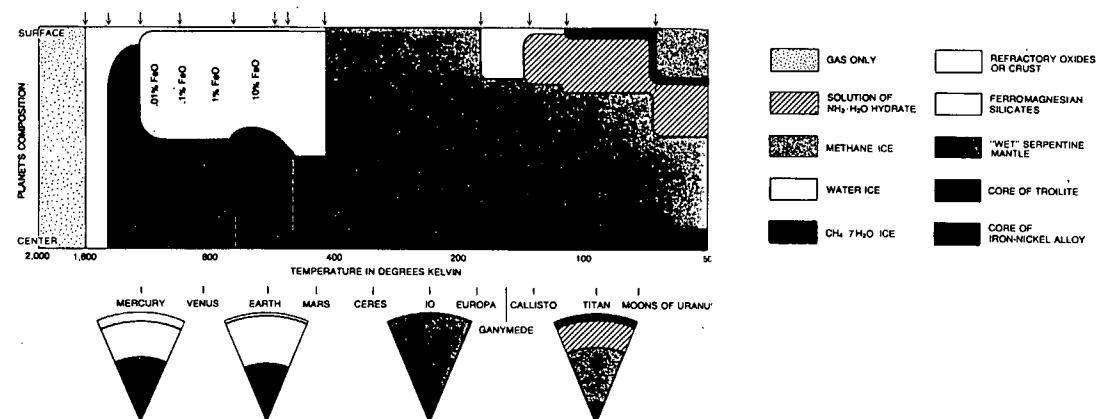


Fig. 8. Stofsammensætningen i planeterne efter den homogene (øverst) og den heterogene (nederst) akkumulerringsmodel.  
(Fra Lewis, ref. 1.11)

Planeternes kerne aftager relativt med voksende afstand fra Solen.

Ifølge den homogene akkumuleringsmodel blev de terrestriske planeter dannet over en forholdsvis lang periode ( $10^8$  år). Derved undgik planeterne at smelte under fri-gørelse af den gravitationelle energi.

Senere da akkumuleringsprocesserne var endt, smelte planeterne imidlertid på grund af henfald fra radioaktive isotoper af U, Th og K. De tunge, flydende Fe-Ni forbindelser blev af gravitationen trukket mod centeret og dannede kernen i planeten.

Modellen forklarer ikke umiddelbart det relative høje  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -forhold i Jordens øvre kappe, når den tidlige har været i ligevægt med metallisk Fe i en homogen og næsten smeltet planet. Endvidere er det høje indhold af bl.a. Ni i den øvre kappe også uventet, hvis silikater og metallisk Fe var i ligevægt før sammentrækningen af kernen. Ni er stærkt opløseligt i metallisk Fe.

Med en heterogen akkumuleringsmodel var Jorden allerede differentieret i en kerne og en kappe før akkumulering af de kondensater, der idag udgør den øvre kappe.

Det kondenserede Fe, der indgår i den øvre kappe, ville være oxideret inden det nåede Jorden, og det har aldrig været i kontakt med den reducerede metalliske kerne. Derved ville kondensaterne i de øvre lag bl.a. indeholde  $\text{Fe}^{3+}$ -forbindelser,  $\text{FeS}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  og kulstofholdigt materiale.

Men også den heterogene model har mangler. Den forudsiger en lavere mængde  $\text{FeO}$  i den nedre kappe end fundet ved seismiske målinger, og endvidere ville kappen på Jorden være lagdifferentieret, hvilket er i modstrid med alle geofysiske målinger.

For begge modeller gælder det, at  $\text{Fe/Si}$ -forholdet aftager med afstanden fra Solen.  $\text{Fe/Si}$ -forholdet for Merkur er typisk 3 gange større end Jordens, og 5 gange større end Mars' (se figur 8). Her ses det også, at oxidations-tilstanden vokser med afstanden fra Solen.

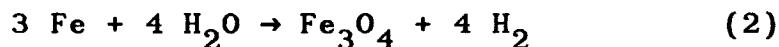
Merkur er kondenseret ved en betydelig højere temperatur end Jorden. Grossman og Larimer har heraf tilsluttet sig den heterogene akkumuleringsmodel: Al Fe og kun en mindre del af silikaterne har kondenseret på Merkur, da T-Tauri vindens spredte den overskydende gas, mens Jorden på det tidspunkt havde akkumuleret mediumtemperaturkondensater med meget lavere  $\text{Fe/Si}$ -forhold. Mars skulle

derved indeholde en betydelig mængde lavtemperaturkondensater (Grossman og Larimer, ref. 1.6).

Lewis tillægger derimod tæthedsforskellene som et udtryk for forskellig oxidationstilstand og varieret sulfidindhold, snarere end forskelle i Fe/Si-forholdet (Lewis, ref. 1.11). Den homogene akkumuleringsmodel forudsiger et relativt stort sulfidindhold i Jordens kerne, hvor det er bundet til Fe, og Mars menes at være domineret af en FeS-kerne.

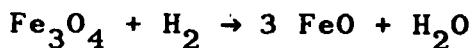
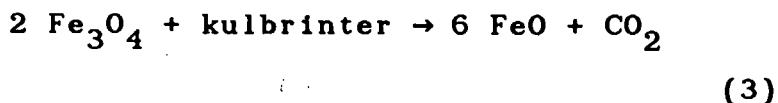
Det faktiske forhold mellem akkumulering og afkøling i soltågen skal nok søges mellem en homogen og heterogen model.

Kulkondritter er de mest primitive meteoritter. Bortset fra SNC-meteoritterne, der menes at stamme fra Mars (se afsnit 1.7), er kulkondritterne de eneste, der vides at indeholde højt oxideret Fe. Det findes som magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , der menes at være dannet ved lavtemperatur aqueous aktivitet i soltågen:



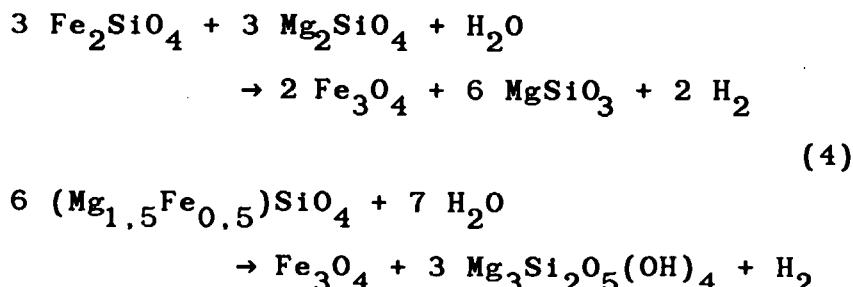
Ifølge Vieira kan  $\text{Fe}^{3+}$ -forbindelser i planeternes øvre lag tillægges en intens akkumulering af kulkondritter

den første milliard år (Vieira, ref. 1.18). Imidlertid har de også indeholdt en betydelig mængde kulbrinter, der på Jorden har reduceret den tilstedevarende  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  gennem processer af typen:



Reduktionsprocesserne har frigjort  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{CO}_2$  gennem vulkansk aktivitet. Jorden kan holde  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  i atmosfæren, men ikke  $\text{H}_2$  (se figur 9). Udoer fotodissociation af  $\text{H}_2\text{O}$ , dannes  $\text{H}_2$  også fra vulkanske processer.

Det betyder, at den reducerede  $\text{Fe}^{2+}$  kan have reoxideret gennem overfladeprocesser. Det kan ske ved reaktioner med  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{O}_2$  i løbet af flere milliarder år. Basaltisk  $\text{Fe}^{2+}$ , f.eks. oliviner, kan være oxideret ved dannelsen af pyroxener og serpentiner:



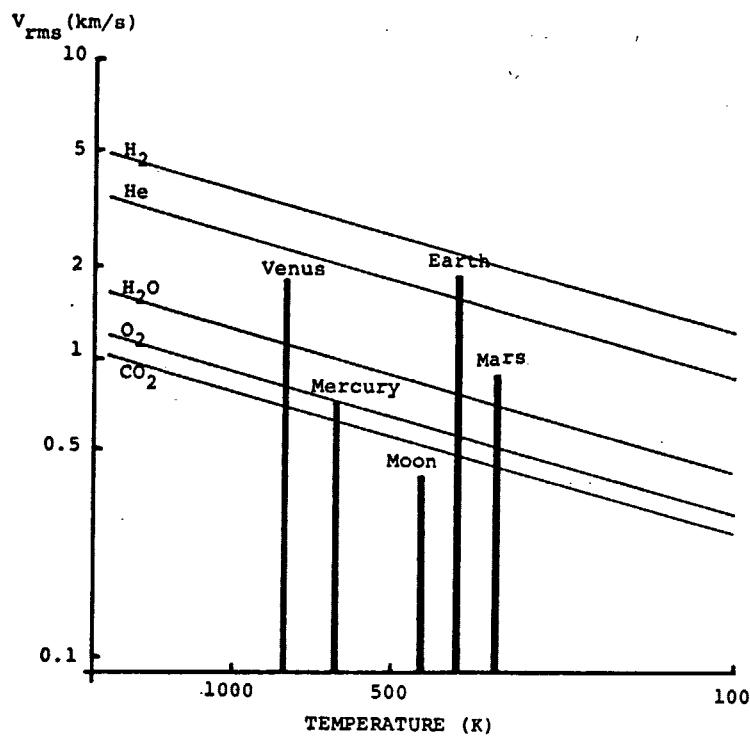


Fig. 9. Middelhastigheder af forskellige atmosfæriske gasser som funktion af temperaturen. Endvidere er undslippelseshastigheden skitseret for de terrestriske planeter.  
(Fra Vieira, ref. 1.18)

Månen, og dermed alle asteroiderne, er for lille til at holde en atmosfære af betydning. Det stemmer overens med, at der ikke er fundet basaltisk  $Fe^{3+}$  i Månemateriale.

KLASSIFIKATION AF METEORITTER.

Meteoritter udgør den væsentligste kilde for information om Solsystemets tidlige historie. Det er almindeligt accepteret, at meteoritter er rester fra kollisioner mellem planetariske legemer af asteroidedimensioner. De er derved pertuberet og tilfældigt indfanget af Jordens gravitationsfelt.

De varierer typisk fra  $\mu\text{m}$ -partikler til km-legemer i størrelse. Mens nedfald af  $\mu\text{m}$ -meteoritter antages at være en daglig begivenhed, så er store meteoritter relativt sjeldne. Statistisk findes, at meteoritter af 100 m dimensioner kolliderer med Jorden hver  $10^4$  år.

Typiske meteorithastigheder er  $\approx 10$  km/s., og de falder gennem de tættere lag i atmosfæren på mindre end 1 min. Der vil overfladelagene udsættes for kraftige smelteprocesser, men afhængig af meteoritstørrelsen er tiden ofte for kort til, at varme når at transporteres ind i meteorittens indre.

Derved dannes en tynd forbrændingsskorpe - typisk  $< 1$  mm - under hvilken meteoritten er termisk upåvirket og afspejler samme tilstand, som karakteriserede meteoritten i det interplanetariske rum.

De fleste meteoritter anses at stamme fra asteroidebæltet mellem Mars og Jupiter. Asteroiderne adskiller de terrestriske planeter og de store, ydre planeter. Hovedparten af de tusinder kendte asteroider, der befinder sig i baneradius mellem 2,15-3,45 AU, har en størrelse varierende typisk mellem 1 km og 1000 km. Ceres, der er langt den største asteroide, er ca.  $10^{-3}$  gange mindre end Jordmassen.

Planetariske legemer  $\geq 10$  km anses at være differentierede, og de har således været geologisk aktive i kortere eller længere tid. Umiddelbart efter deres dannelse har de været mere eller mindre nedsmeltet som følge af den intense radioaktive stråling af bl.a. isotoperne  $^{26}\text{Al}$  og  $^{40}\text{K}$ .

Legemer, der differentierede i en tungere metallisk kerne og lettere silikatholdig kappe, afkølede og rekondensedede, hvorunder vulkanske processer har tilført skorpen basaltisk materiale.

Meteoritter inddeltes i 3 hovedkategorier. Udifferenterede meteoritter er karakteriseret ved en sammensætning af medium- eller lavtemperaturkondensater, med inklusioner af højtemperaturoxider og evt. mindre dele metal-korn. De viser ingen tegn på chokpåvirkninger eller

metamorfose, og de anses derfor ikke at være af planetarisk oprindelse. De udifferentierede meteoritter afspejler i vid udstrækning den kemiske sammensætning i soltågen, og de bærer navnet *kulkondritter* efter deres indhold af kulstoffforbindelser.

Delvis differentierede meteoritter er fattige på flygtige stoffer og lavtemperaturkondensater. De består almindeligvis af oliviner og pyroxener med metalinklusioner. De bærer i nogen grad tegn på chokpåvirkninger og metamorfose, og de stammer sandsynligvis fra mindre planetariske legemer. De kaldes *almindelige kondritter*.

Den sidste kategori er *højt differentierede meteoritter*, der i sammensætning varierer fra næsten rene metallisk Fe-Ni meteoritter til basaltiske meteoritter. De er resultatet af nedsmeltningsprocesser, og de inddeltes i *jernmeteoritter*, *jern-stenmeteoritter* og *akondritter*. De anses således at have tilhørt henholdsvis kerne, kappe og det intermediære område i større planetariske legemer, der har undergået udpræget differentiering.

Det er derved antydet, at meteoritter afspejler forskellige tilstande i soltågens evolution, fra de tidlige kondensationsprocesser, den efterfølgende akkumulering

af planetesimaler og til dannelsen af differentierede planetariske legemer.

Klassificering af meteoritter har ændret sig meget i tiden fra udviklingen af forsøgsvise klassificeringer. Fra detaljerede studier af mineralogi, kemisk sammensætning og isotopsammensætning kan meteoritterne opdeles i grupper, der udpræget adskiller sig fra hinanden. De er indeholdt i de 4 selvbeskrivende klasser, der er skitseret i figur 10.

CLASS	GROUP
Chondrites	Carbonaceous Chondrites Ordinary Chondrites: LL (low iron and low metal content) L (low iron content) H (high iron content) Enstatite Chondrites
Achondrites	Basaltic Achondrites: Eucrites Diogenites Howardites SNC Achondrites: Shergottites Nakhrites Chassignites Enstatite Achondrites Ureilites Angrite
Stony-Irons	Pallasites Mesosiderites
Irons	Hexahedrites Octahedrites Ataxites

Fig. 10. Klassifikation af meteoritter.  
(Fra Vieira, ref. 1.18)

Her er medtaget 13 hovedgrupper og en række undergrupper. Meteoritter kan yderligere være opdelt i typer efter stigende grad af metamorfose.

Kondritterne er navngivet efter et spredt og varieret indhold af kondruler. Det er 1-2 mm runde, fintkornede inklusioner, der antages at være dannet af smelte silikatdråber. Kondrulerne består hovedsagligt af oliviner og pyroxener. Alle kondritter er krystalliseret for  $4 \cdot 10^9$  år siden.

Kulkondritterne (CC) er de mest primitive og uforandrede meteoritter. Bortset fra de aller mest flygtige grundstoffer er sammensætningen helt tilsvarende den, der findes i Solatmosfæren. De indeholder højt oxiderede lavtemperaturkondensater og flygtige forbindelser. De kan evt. oprinde fra overfladen af asteroider, men anses også at være rester af kometer.

De almindelige kondritter (LL, L, H, og E) består af en matrix af oliviner og pyroxener, med inklusioner af kondruler og metallisk Fe-Ni og FeS. De er langt mindre oxideret end kulkondritterne, og indeholder ingen  $H_2O$  og kun lidt organisk materiale.

Hovedparten af de differentierede meteoritter rekrystaliserede for mellem  $4,4 \cdot 10^9$ - $4,6 \cdot 10^9$  år siden. Det betyder, at nedsmelningen af moderlegemerne er sket meget hurtigt efter dannelsen af planetssystemet.

Navnet akondritter hentyder til manglende kondruler i meteoritterne. Akondritter har visse ligheder med terrestriske basalter. På Jorden er basalt vulkansk sten, der er kondenseret af en smeltet magma i den øvre kappe. Akondritterne bærer derfor vidnesbyrd om ekstraterrestrisk vulkanske processer.

Basalter indeholder normalt lige dele Ca- og Na-holdigt feldspat,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  og  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , samt pyroxener. Terrestrisk basalt består tillige af mindre dele Fe-Ti oxider, f.eks. ilmenit  $\text{FeTiO}_3$  og titanomagnetit  $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$ . Der er derfor højt oxideret Fe i terrestrisk basalt.

Der er typiske forskelle i pyroxenerne fra basaltiske akondritter og terrestrisk basalter. Akondritterne kan være fattigere på alkali-feldspat. De indeholder ikke titanomagnetit, men kan derimod indeholde metallisk Fe i inklusioner, hvorfor de må være dannet under mindre oxiderende betingelser end terrestrisk basalt.

SNC-akondritter er en meget lille gruppe på i alt 9 meteoritter. Det er en gruppe, der har særlig interesse for studiet af Mars, hvorfra de menes at oprinde.

De 9 meteoritter er fordelt i 3 undergrupper, Shergotty, Nakhla og Chassigny, indeholdende henholdsvis 4, 3 og 2 akondritter.

De dominerende faser i Shergotty-gruppen er lige dele pigeonit og augit ( $\approx 70\%$ ) - begge clinopyroxener - og maskelynitr ( $\approx 22\%$ ), der er et chokpåvirket produkt af Na- og Ca-holdigt feldspat. De indeholder endvidere få % titanomagnetit. Nakhla-gruppen er domineret af augit ( $\approx 80\%$ ) og mindre dele oliviner ( $\approx 15\%$ ), mens Chassigny-gruppen omvendt er domineret af olivin (80-90%) og mindre dele augit (5-6%).

SNC-akondritterne har alle høj oxidationstilstand, og gruppen af Nakhla og Chassigny indeholder hydrerede silikater. De har en bemærkelsesvis stor lighed med terrestrisk basalt, hvilket McSween og Stolper har udtrykt: *The shergotties are so similar to terrestrial basalts that the chemical composition of their source*

regions must be very similar to that of the upper mantle of the earth. How is it possible that another body in the solar system could yield basalts so similar to those on earth? (McSween og Stolper, ref. 1.12).

Men 4 af de 9 akondritter er direkte set falde, og de besidder alle den glasagtige skorpe, der dannes ved smeltevarmen igennem atmosfæren. De har yderligere været utsat for kosmisk stråling gennem flere millioner år.

Mindre anomalier i mineralogi og kemisk sammensætning begrunder også en ekstraterrestrisk oprindelse. Der er en mindre forskel i feldspat-sammensætningen, og grundstofhyppigheden af Fe og Mn er højere end i terrestrisk basalt.

Især viser SNC-akondritterne en udpræget afvigelse i oxygenisotop-forholdene, og en meget lille paleomagnetisk ordning tyder på oprindelse fra et moderlegeme med betydelig mindre magnetfelt end Jordens. Især Shergotty-akondritterne viser tegn på kraftig chokpåvirkning, der leder tanken hen på en voldsom fra stødning fra et moderlegeme af planetariske dimensioner.

Tidligere har Shergotty været anset for være en afvigen-

de meteorit af eucrite-gruppen, der også tilhører de differentierede akondritter. Figur 11 viser de vigtigste karakteristika for SNC-akondritterne, sammenlignet med eucrite-akondritterne.

	Eucrites	Shergottites	Nakhrites	Chassignites
Cryst. Age	~4.6 b.y.		~1.3 b.y.	
Exposure Age	2–40 m.y.	2.5 m.y.	8–11 m.y.	9 m.y.
Dominant Phase	Pig. + Plag.	Pig. + Aug.	Augite	Olivine
Fspar. Comp.	An <sub>80–95</sub>	An <sub>40–60</sub>	An <sub>34</sub> + Or <sub>77</sub>	An <sub>16–37</sub> + Or <sub>70</sub>
Oxidation	free metal		Fe-Ti oxides	
Hydrous Phases	none	none	iddingsite	kaersutite
K/U	3,000	10,000	25,000	25,000
REE/chond.	flat	LREE depleted	LREE enriched	
$\delta^{18}\text{O}/\delta^{17}\text{O}$	2.9–3.7/1.2–1.7	4.2/2.2	4.4–4.7/2.5–2.6	3.7/1.8
Shock Level	~unshocked	300 kbar	unshocked	0–~175 kbar
Texture	brecciated		unbrecciated	
Examples	Juvinas Chervony Kut Moore County + 39 others	Shergotty Zagami ALHA 77005 EETA 79001	Nakhla Lafayette Governador Valadares	Chassigny Brachina

Fig. 11. Sammenligning af eucrite- og SNC-akondritter.

(Fra Wood og Ashwal, ref. 1.22)

Også eucrite-gruppen adskiller sig fra SNC-meteoritterne ved oxygenisotop-forholdene, og hertil indeholder SNC-meteoritterne en betydelig større mængde flygtige stoffer end eucrite-gruppen.

Fra sammenligning af reflektionsspektra menes eucrite at stamme fra den næststørste asteroide, Vesta, der har en udstrækning på ca. 550 km.

I relation til differentierede planetariske legemer, er SNC-akondritterne derfor dannet i et moderlegeme, der er tilstrækkelig stor til at holde de flygtige stoffer, eller under betingelser, hvor opvarmnings- og afkølingsprocesserne har været så hurtige, at afgasning er undgået.

Rekrystallisationsalderen for SNC-akondritterne er bestemt til mellem  $1,3 \cdot 10^9$  og  $0,6 \cdot 10^9$  år, hvilket er langt mindre end de  $(4,4-4,6) \cdot 10^9$  år, der karakteriserer de øvrige differentierede akondritter, herunder eucrite. På figur 12 er skitseret den anslæde varighed af vulkansk aktivitet på de terrestriske planeter, Månen og asteroideerne.

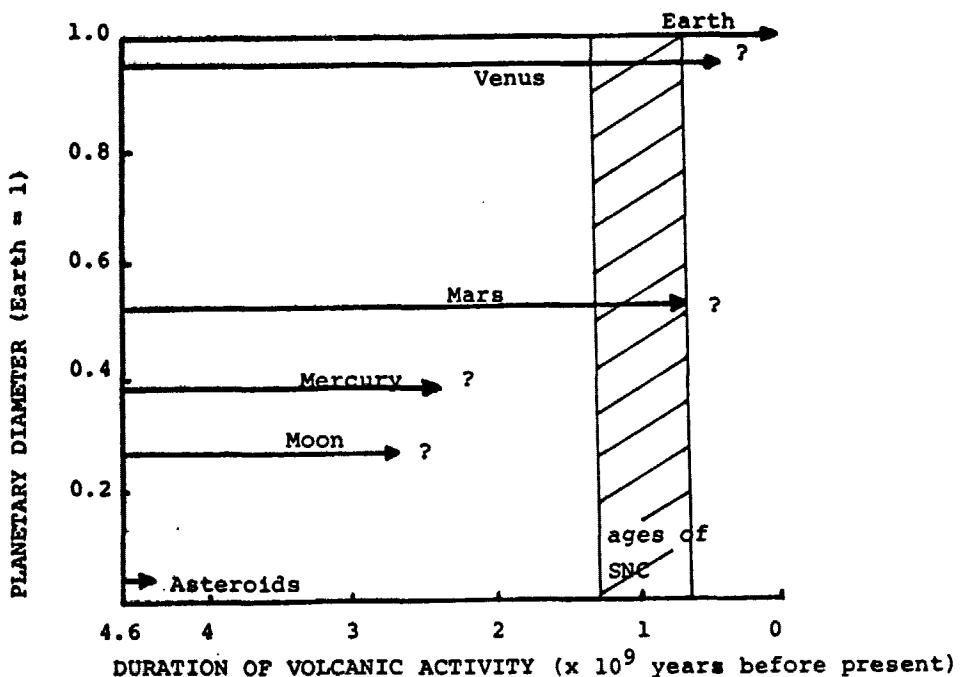


Fig. 12. Varighed af vulkansk aktivitet på de terrestriske planeter, Månen og asteroideerne.

(Fra McSween og Stolper, ref. 1.12)

Asteroiderne er usandsynlig som moderlegeme til SNC-meteoritterne, da de simpelthen er for små til at være vulkansk aktive i mere end  $3 \cdot 10^9$  år efter deres dannelse. Det samme gælder Månen, hvor der ikke er fundet basalt yngre end  $2,8 \cdot 10^9$  år.

Endvidere har det opsamlede Månemateriale vidnet om en helt forskellig isotop og kemisk sammensætning fra alle meteoritter, inclusive SNC-akondritterne. Månen anses heller ikke at indeholde højt oxideret Fe.

Når der kun sjeldent er fundet meteoritter fra Månen - med dens relative lille størrelse, svage gravitationsfelt og tætte placering på Jorden - så kan det være svært at tænke sig meteoritter komme fra nogen anden planet, der er større end Månen og betydeligt længere væk. Men det hænger sandsynligvis sammen med, at Månekratere, som er tilstrækkelig store og ansvarlig for, at materiale er slynget væk, kun sjeldent er dannet de sidste millioner år.

Med Voyager-missionen blev det overraskende fundet, at den ene af Jupiters måner, Io, som kun er lidt større end Jordens måne, stadig er vulkansk aktiv. Energikilden antages at skyldes gravitationel eller elektromagnetisk

vekselvirkning med moderplaneten. Men det er usandsynligt, at materiale, der er slynget bort fra Jupiter eller Saturn's måner, kan have undsluppet kæmpeplaneternes gravitationsfelt.

Heller ikke Merkur eller Venus er nogen kandidat som moderlegeme til SNC-akondritterne. Merkur anses ikke at have tilstrækkelig højt indhold af FeO, og planeten må være langt mere fattig på flygtige og hydrerede forbindelser end SNC-akondritterne.

Venus kan i kemisk sammensætning accepteres som moderplanet for SNC-meteoritterne, men det er usandsynligt, at materiale har kunne undslippe planetens tætte atmosfære og store gravitationsfelt.

Gravitationsfeltet på Mars er derimod betydelig mindre, og planeten har også en meget lavere atmosfæretæthed. Mars anses at have været vulkansk aktiv for indtil  $0.5 \cdot 10^9$  år siden, og sammenholdt med rekrySTALLISATIONSALDEREN AF SNC-AKONDITTERNE,  $(1.3-0.6) \cdot 10^9$  ÅR, så er der her en bemærkelsesværdig overensstemmelse.

Af figur 9 (afsnit 1.5) ses det også, at Mars er tilstrækkelig stor til at holde flygtige gasser, som H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> og O<sub>2</sub>.

Endvidere fortolkes absorptionsbånd i reflektionsspektre af mørke områder på Marsoverfladen at stamme fra augit clinopyroxener, der er dominerende i Shergotty- og Nakhla-akondritter.

Marsoverfladen er højt oxideret. Overfladens røde farve indikerer jernoxider indeholdende  $Fe^{3+}$ . Vieira, der har sammenlignet oxidationsforholdene i basaltiske akondritter og terrestrisk basalt, slutter bl.a., at Nakhla er den eneste akondrit, der hidtil er fundet at indeholde  $Fe^{3+}$ , både i pyroxener og magnetit. Han konkluderer bl.a.:

*Consider a planetary body, large enough to undergo some melting, and thus produce basaltic rocks, but being so small that it is not capable of holding an atmosphere. Such a body can never contain iron in the oxidation state  $Fe^{3+}$ , no matter from which primitive solar material (i. e. chondrites or carbonaceous chondrites) the planetary body was formed. If on the other hand, the planetary body is large enough to hold the essential gasses, i. e.  $O_2$ ,  $H_2O$  and  $CO_2$  in its atmosphere, the basaltic rocks from the body may contain  $Fe^{3+}$ . (Vieira, ref. 1.18).*

Selvom SNC-meteoritterne antagelig stammer fra Mars, så er der stadig en række uløste problemer.

Shergotty er chokpåvirket for ca.  $180 \cdot 10^6$  år siden, hvilket anses at være tidspunktet, hvor det er frastødt af moderlegemet. Men den har kun været utsat for kosmisk stråling i  $\approx 2,5 \cdot 10^6$  år, og heraf følger, at det samlede meteoroide-legeme må have haft linære dimensioner  $\approx 10$  m, for at store dele af dens indre har været beskyttet mod den kosmiske stråling (Wasson, ref. 19).

Men hvordan kan en kollision af et planetarisk legeme med Mars slynge legemer  $\geq 10$  m væk med hastigheder større end undslippelseshastigheden ( $\approx 5$  km/s) på Mars!

Mars antages at indeholde store mængder  $H_2O$  nær overfladen som permafrost, og Wasson har foreslået, at den frigjorte kollisionsenergi har fordampet en betydelig mængde  $H_2O$ . Den pludselige fordampning og voldsomme gasudvidelse kan have været i stand til at løfte selv store legemer til undslippelseshastigheder (Wasson, ref. 1.19)

O'Keefe og Ahrens har beregnet, at betydelig masse kan have tilstrækkelig energi til at undslippe overfladen af Mars. Deres resultater er skitseret på figur 13.

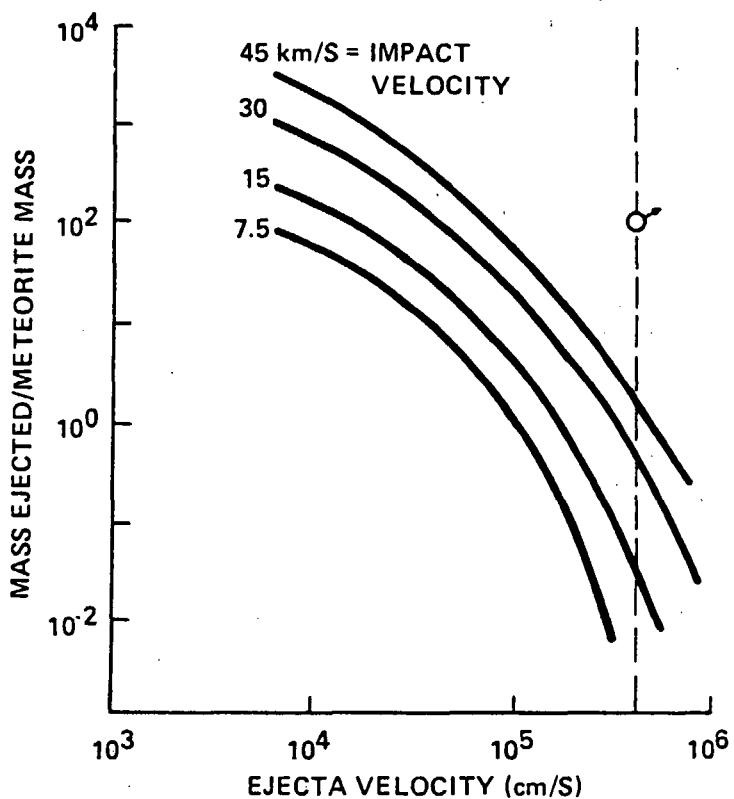


Fig. 13. Hastigheds- og masserelationer for udstødt materiale ved meteoroide-kollisioner på Mars.  
 (Fra Wood og Ashwal, ref. 1.22)

Kollisionshastigheder  $\approx 20$  km/s medfører, at Mars-legemer med en samlet masse ca. 0,1 gange meteoroide-massen vil opnå undslippelseshastighed. Ved kollisions-hastigheder  $\geq 30$  km/s, der typisk svarer til komet-kollision, vil den udstøtte masse være af samme stør-relsesorden som den kolliderende masse.

REFERENCER.

- 1.1 Anders:  
Meteorites and the early solar system.  
(Ann. Rev. Astron. Astrophys., bind 9 (1971),  
p. 1-34)
- 1.2 Cameron og Pine:  
Numerical models of the primitive solar nebula.  
(Icarus, bind 18 (1973), p. 377-406)
- 1.3 Cameron:  
Accumulation processes in the primitive solar nebula.  
(Icarus, bind 18 (1973), p. 407-450)
- 1.4 Cameron:  
The origin and evolution of the solar system.  
(Sci. Am., bind 233 (sep. 1975), p. 33-41)
- 1.5 Costa:  
Mössbauer spectroscopy of iron compounds from selected primitive meteorites.  
(Fysisk Laboratorium, HCØ, 1986)

- 1.6 Grossman og Larimer:  
Early chemical history of the solar system.  
(Rev. Geophys. Space Phys., bind 12 (1974).  
p. 71-101)
- 1.7 Kaula:  
An Introduction to Planetary Physics  
- The Terrestrial Planets.  
(John Wiley & Sons, 1968)
- 1.8 Knudsen:  
Applications of Mössbauer spectroscopy of  $^{57}\text{Fe}$ .  
A. Mössbauer spectroscopy of frozen aqueous  
solutions of iron salts.  
B. Mössbauer spectroscopy of meteorites.  
(Fysisk Laboratorium I, HCØ, VOL. I+II, 1984)
- 1.9 Laul:  
The Shergotty Consortium and SNC meteorites:  
An overview.  
(Geochim. Cosmochim. Acta, bind 50 (1986).  
p. 875-887)

- 1.10      **Laul, Smith, Wänke, Jagoutz, Dreibus, Palme, Spettel, Burghele, Lipschutz og Verkouteren:**  
              **Chemical systematics of the Shergotty meteorite and the composition of its parent body (Mars).**  
              **(Geochim. Cosmochim. Acta, bind 50 (1986), p.909-926)**
- 1.11      **Lewis:**  
              **The Chemistry of the solar system.**  
              **(Sci. Am., bind 230 (marts 1974), p.51-65)**
- 1.12      **McSween og Stolper:**  
              **Basaltic meteorites.**  
              **(Sci. Am., bind 242 (juni 1980), p.44-53)**
- 1.13      **Pollack og Yung:**  
              **Origin and evolution of planetary atmospheres.**  
              **(Ann. Rev. Earth Planet. Sci., bind 8 (1980), p.425-487)**
- 1.14      **Sagan og Druyan:**  
              **Comet.**  
              **(Random House Inc., New York, 1985)**

- 1.15 Smith, Steele og Leitch:  
Mineral chemistry of the Shergottites, Nakhli-  
tes, Chassigny, Brachina, Pallasites and Ure-  
lites.  
( "Proc. Lunar Planet. Sci. Conf." i  
J. Geophys. Res., bind 88, suppl. (1983),  
p.B209-B236)
- 1.16 Stolper og McSween:  
Petrology and origin of the Shergottite  
meteorites.  
(Geochim. Cosmochim. Acta, bind 43 (1979).  
p.1475-1498)
- 1.17 Unsöld og Baschek:  
The New Cosmos.  
(Springer-Verlag, 3rd ed., 1985)
- 1.18 Vieira:  
The oxidation state of iron in the early solar  
system - as studied by Mössbauer spectroscopy.  
(Fysisk Laboratorium I, HCØ, 1985)

- 1.19 Wasson:  
**Meteorites. Their Record of Early Solar-System History.**  
(Freeman & Co., New York, 1985)
- 1.20 Wetherill:  
**Formation of the terrestrial planets.**  
(Ann. Rev. Astron. Astrophys., bind 18 (1980),  
p. 77-113)
- 1.21 Wetherill:  
**The formation of the Earth from planetesimals.**  
(Sci. Am., bind 244 (juni 1981), p.130-140)
- 1.22 Wood og Ashwal:  
**SNC meteorites: Igneous rocks from Mars?**  
(Proc. Lunar Planet. Sci., bind 12B (1981),  
p. 1359-1375)

Mars har altid tiltrukket sig stor opmærksomhed, og bortset fra Jorden er Mars den af planeterne, der har været mest studeret. Det skete tidligere ved astronomiske observationer fra Jordbaserede teleskoper, men de indhentede data har været præget af stor usikkerhed.

Fra midten af 60'erne blev der gennemført en række missioner til Mars med rumsonder. Disse kulminerede i Mariner 9 Orbiter (1971) og især Viking 1 og 2 Lander/Orbiter (1976) (se figur 14).

De mangfoldige data herfra har i samspil med teoretiske studier og laboratorieprogrammer givet helt afgørende resultater, der stadig studeres intensivt.

Name	Arrival Date	Type
<i>U.S. missions</i>		
Mariner 4	July 15, 1965	Flyby
Mariner 6	July 30, 1969	Flyby
Mariner 7	August 4, 1969	Flyby
Mariner 9	November 14, 1971	Orbiter
Viking 1	June 19, 1976	Orbiter/Lander
Viking 2	August 7, 1976	Orbiter/Lander
<i>Soviet missions</i>		
Mars 2	November 27, 1971	Orbiter/Lander
Mars 3	December 2, 1971	Orbiter/Lander
Mars 4	March 1974	Orbiter
Mars 5	March 1974	Orbiter
Mars 6	March 1974	Lander
Mars 7	March 1974	Lander

Fig. 14. Mars-missioner med rumsonder.  
(Fra Carr, ref. 2.8)

Flyby-sonderne Mariner 4, 6 og 7 var udstyrret med kameraer, UV- og IR-spektrometre til måling af henholdsvis atmosfærens molekylære sammensætning og overfladetemperaturer. Endvidere anvendtes radiotransmittere med henblik på at rekonstruere tryk- og temperaturprofiler gennem atmosfæren.

De indhentede data var dog ikke overvældende, især da flyby-sonderne kun havde ca. 30 min. til at opsamle data. Gennem en naturlig teknologisk udvikling var Mariner 9 Orbiter langt mere forberedt og effektiv. Den var også i funktion i knap 1 år.

Den teknologiske udvikling er tydeligt illustreret ved forbedringen i transmissionsraten. Hvis Mariner 9 havde medbragt Mariner 4's datatransmissionsudstyr, så ville den have været mere end 150 år om at tilbagesende alle måledata.

Mariner 9 sonden var også udstyrret med UV- og IR-spektrometre. De var primært designet til at bestemme atmosfæresammensætningen, og for IR-spektrometrets vedkommende sekundært at give information om overflade-mineralogen. Til måling af atmosfære- og overfladetemperaturer blev anvendt et IR-radiometer, og 2 radiotransmittere bestemte overfladetopografien samt temperatur- og tryk-

profiler i atmosfæren. Af særlig interesse for overfladegeologien var sonden udstyrret med et medium- og et høj-opløseligt kamera (1 km og 100 m oplosning).

Ved Mariner 9's ankomst til Mars var planetens overflade næsten fuldstændig skjult af ophvirvlet støv fra en planetomspændende storm, og det systematiske fotoprogram blev udsat til januar 72, hvor støvet havde lagt sig.

Den største og mest detaljerede datamængde er indhentet fra Vikinge-Missionerne. Orbiter og Lander var sammenkoblede fra starten (se figur 15), og den kombinerede sonde indledte med en nøje undersøgelse af landingspladsen, efter at være gået i bane om Mars.

Orbiteren medbragte 3 typer hovedinstrumenter. 2 høj-opløselige kamераer kortlagde hele Marsoverfladen med en oplosning på 200 m, og store områder helt ned til 10 m oplosning. En række IR-detektorer målte atmosfærens og overfladens termiske egenskaber, mens et spektrometer bestemte vanddampindholdet i atmosfæren.

Endvidere var Orbiteren udstyrret med en radiotransmitter til bl.a. kortlægning af gravitationsfeltet, bestemmelse af atmosfæreprofiler og overfladetopografien. De 2 Orbitere foretog målinger i henholdsvis 2 og 4 år.

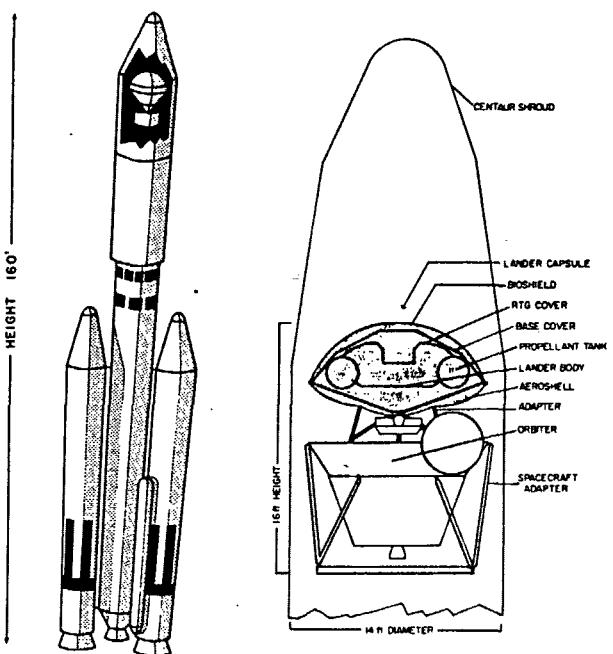


Fig. 15. 2-trins raketten, der opsendte Vikinge-sonderne. Det første trin var en Titan III raket med 2 fastmonterede boostere. Det andet trin var en Centaur raket, indeholdende Viking Orbiter og Lander.  
 (Fra Mutch et.al., ref. 2.27)

Viking Lander 1 (VL-1) blev landsat på Chryse Planitia ( $22.5^{\circ}\text{N}, 47.7^{\circ}\text{W}$ ), mens Viking Lander 2 (VL-2) landsattes på Utopia Planitia ( $48.0^{\circ}\text{N}, 225.7^{\circ}\text{W}$ ). De var således placeret i en indbyrdes afstand på ca. 6500 km (se figur 18).

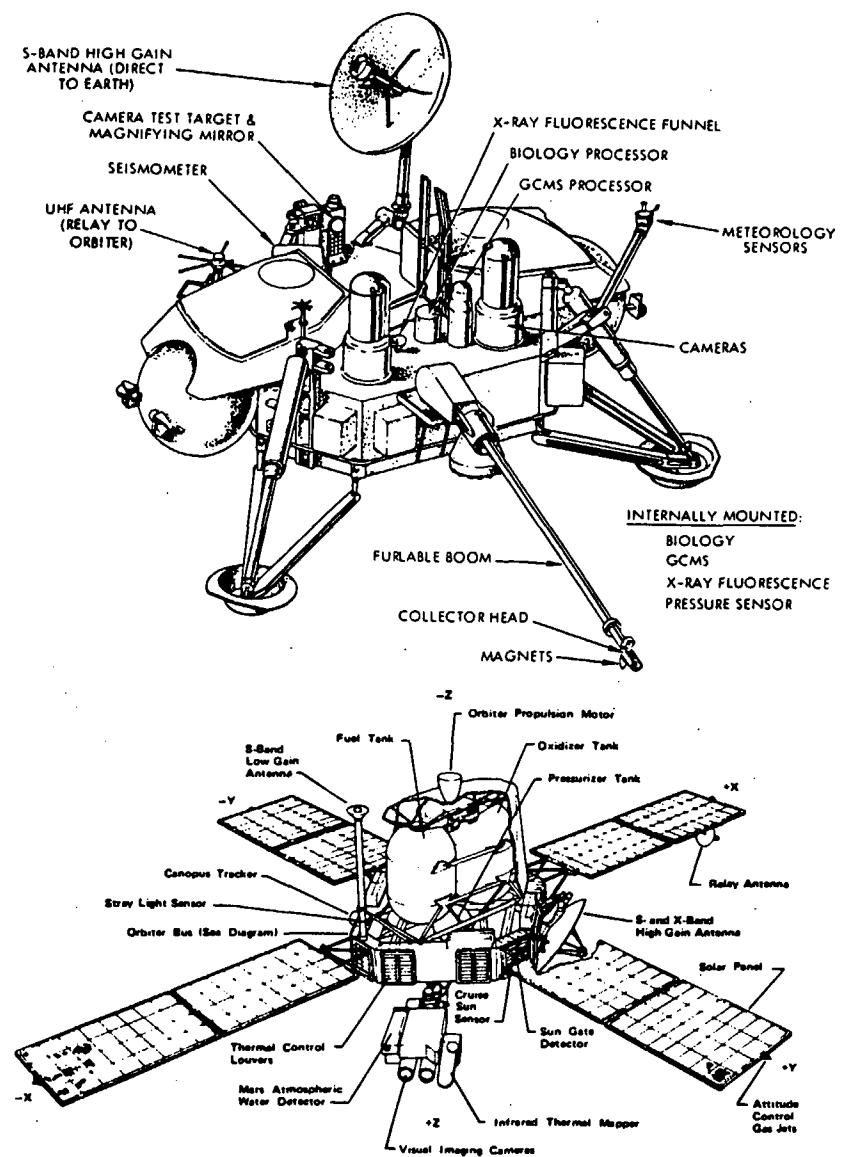


Fig. 16. Viking Lander (øverst) og Orbiter (nederst). Placeringen af de forskellige videnskabelige instrumenter er skitseret.  
(Fra Carr, ref. 2.8)

Vikinge Landernes videnskabelige udstyr var fra starten primært designet til at søge efter liv på Mars. Hertil medbragte hver Lander 2 kameraer, samt et gaschromatograf-massespektrometer (GCMS) til bestemmelse af organiske forbindelser i Mars-jorden. Et 3-delt eksperiment var designet til at måle mikrobiologisk metabolisk aktivitet.

Med et røntgenfluorescensspektrometer (XRFS) kunne Mars-jordens kemiske sammensætning bestemmes, og Landeren medbragte endvidere et seismometer, en meteorologisk instrumentpakke samt et sæt permanente magneteter til at fastlægge typen og mængden af magnetiske mineraler i Mars-jorden. Landerne var i funktion i henholdsvis 4 og 6 år.

<i>Investigations</i>	<i>Instruments</i>
Orbiter imaging	Two vidicon cameras
Water vapor mapping	Infrared spectrometer
Thermal mapping	Infrared radiometers
Entry science	
Ionospheric properties	Retarding potential analyzer
Atmospheric composition	Mass spectrometer
Atmospheric structure	Pressure, temperature, and acceleration sensors
Lander imaging	Two facsimile cameras
Biology	Three analyses for metabolism, growth, or photo-synthesis
Molecular analysis	Gas chromatograph-mass spectrometer
Inorganic analysis	X-ray fluorescence spectrometer
Meteorology	Pressure, temperature, wind velocity sensors
Seismology	Three-axis seismometer
Magnetic properties	Magnet on sampler observed by cameras
Physical properties	Various engineering sensors
Radio science	Orbiter and lander radio and radar systems
Celestial mechanics, atmospheric properties, and test of general relativity	

Fig. 17. Vikinge-Missionens instrumenter  
og undersøgelser.  
(Fra Carr, ref. 2.8)

De russiske sonder var mindre heldige. Mars 2 og 3 Orbiter/Lander tilbagesendte ingen brugbare data, især som følge af stormen, der også forsinkede Mariner 9 programmet. Måleprogrammet fra Mars-sonderne var forprogrammerede, og de kunne ikke udskydes til atmosfæren klarede op.

Af de 2 orbitere, Mars 4 og 5, var det kun Mars 5, der kom tilfredsstillende i bane. Tilsvarende var det kun den ene af de 2 Landere, Mars 6 og 7, det lykkedes at landsætte, men heller ikke den fik sendt væsentlig nye data tilbage til Jorden.

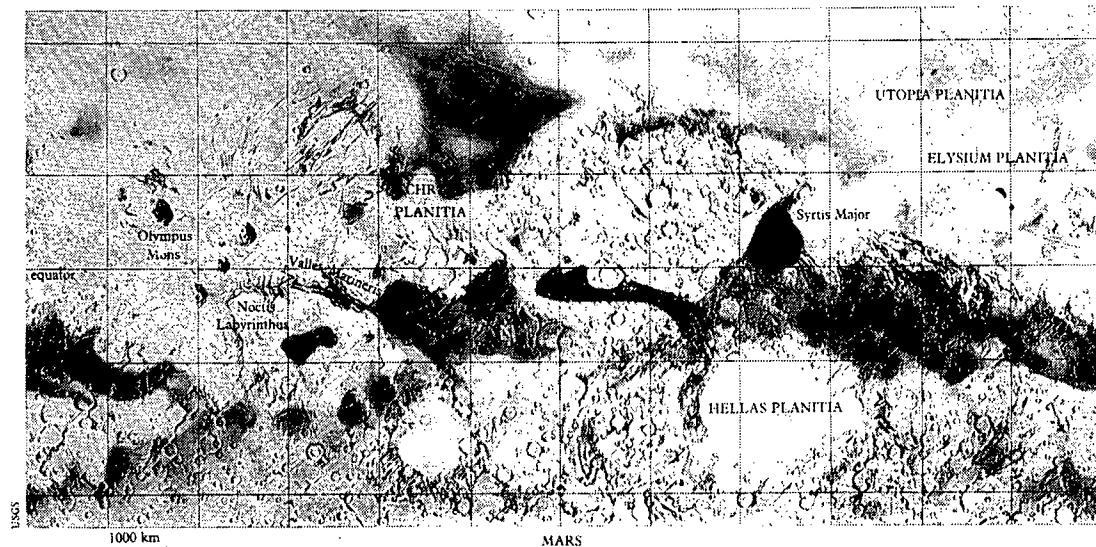


Fig. 18. Topografisk kort af Marsoverfladen mellem  $\pm 65^{\circ}$  bredde.

Bemærk vulkanerne Olympus Mons og de 3 Tharsis Montes, der har en højde på 27 km over grundniveau. Olympys Mons har en udstrækning på ca. 700 km. (Fra Carr, ref. 2.8)

Det følgende kapitel vil skitsere de væsentligste resultater fra især Vikinge-Misionerne med hensyn til Mars-overfladens kemiske sammensætning, mineralogi, petrologi og geokemiske processer. En bred og velskrevet fremstilling findes især hos Carr, ref. 2.8, mens et meget stort antal tidsskriftartikler indeholder mere detaljerede beskrivelser af Vikinge-resultaterne. Disse artikler er koncentreret i bl.a. SCIENCE, bind 193+194 (1976), ICARUS, bind 33 (1978), J. GEOPHYS. RES., bind 82 (1977) og bind 84 (1979), og for de biologiske resultater især i J. MOL. EVOL., bind 14 (1979) (se iøvrigt litteraturlisten efter dette kapitel).



MARSATMOSFÆREN.

På mange måder er Mars-atmosfæren tilsvarende Jordens. Der er skyer, globale vindsystemer analoge til Jordens, regionale og sæsonmæssige variationer i vejret, og Mars-atmosfæren er normalt tæt på at være mættet af vanddamp.

Der er dog også fundamentale forskelle. Dels ved en udpræget forskel i kemisk sammensætning, og dels ved en langt tyndere atmosfære end Jordens. Atmosfæren er domineret af 95.3% CO<sub>2</sub>, 2.7% N<sub>2</sub>, 1.6% Ar og mindre dele af andre gasser (se figur 19).

Gas	Proportion
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	95.32%
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	2.7%
Argon (Ar)	1.6%
Oxygen (O <sub>2</sub> )	0.13%
Carbon monoxide (CO)	0.07%
Water vapor (H <sub>2</sub> O)	0.03%
Neon (Ne)	2.5 ppm
Krypton (Kr)	0.3 ppm
Xenon (Xe)	0.08 ppm
Ozone (O <sub>3</sub> )	0.03 ppm

Isotope Ratios		
Ratio	Earth	Mars
<sup>12</sup> C/ <sup>13</sup> C	89	90
<sup>16</sup> O/ <sup>18</sup> O	499	500
<sup>14</sup> N/ <sup>15</sup> N	277	165
<sup>40</sup> Ar/ <sup>36</sup> Ar	292	3000
<sup>129</sup> Xe/ <sup>132</sup> Xe	0.97	2.5

Fig. 19. Sammensætningen af atmosfæren ved Marsoverfladen.  
(Fra Carr, ref. 2.8)

Figur 20 viser variationen i maksimum-, minimum- og middeltemperaturer over en periode på knap 400 Marsdøgn ved VL-1 (1 Marsdøgn  $\approx$  1 Jorddøgn). Pilene indikerer starten på 2 globale støvstorme i 1977.

I denne periode varierede temperaturen imellem  $190^{\circ}\text{K}$  -  $240^{\circ}\text{K}$  ved VL-1, mens temperaturen ved VL-2 typisk var  $5-10^{\circ}$  koldere. Maksimumtemperaturen anses at kunne nå op på ca.  $270^{\circ}\text{K}$  ved begge VL, og ved ækvator at kunne nå op på  $305^{\circ}\text{K}$  i ekstreme tilfælde. En typisk middeltemperatur for Marsoverfladen er således  $220^{\circ}\text{K}$ .

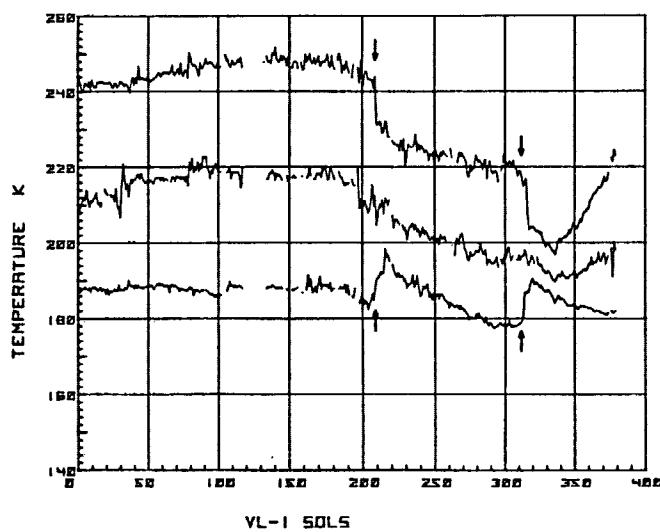


Fig. 20. Maksimum-, minimum- og middeltemperaturvariationen ved VL-1.  
(Fra Carr, ref. 2.8)

Trykvariationen over et helt Marsår (=669 Marsdøgn) ved VL-1 og VL-2 er vist på figur 21. Forskellen mellem VL-1 og VL-2 skyldes topografiske højdeforskelle.

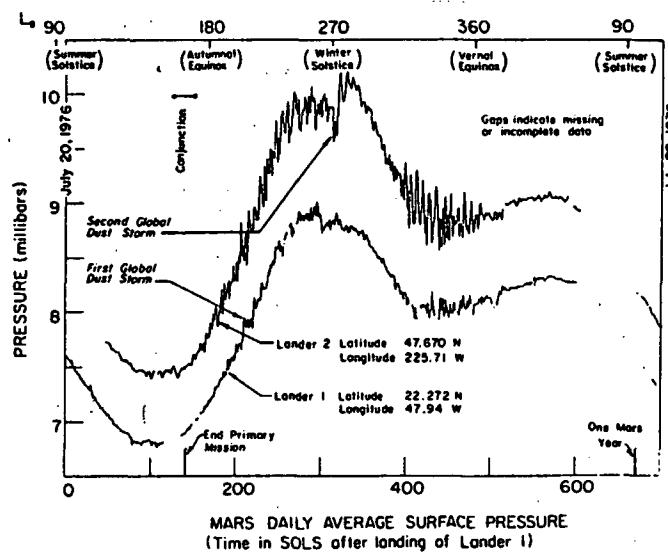


Fig. 21. Trykvariationen ved VL-1 og VL-2.  
(Fra Snyder, ref. 2.37)

Under disse betingelser er flydende vand ikke nogen stabil fase, og vand eksisterer således kun i faststof- eller gasfase (se figur 22).

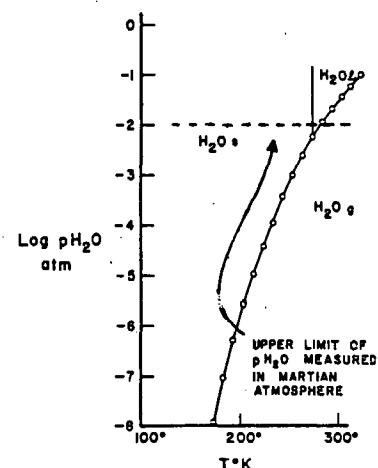


Fig. 22. Fasediagram for rent  $H_2O$ .  
(Fra O'Connor, ref. 2.28)

Middeloverfladetrykket er kun 8 mbar, dvs. mindre end 1/100 af Jordens atmosfæretryk.

Den nuværende Marsatmosfære anses kun at udgøre en meget lille del af den totale mængde flygtige stoffer, der er afgasset fra planeten. En overvejende del, særlig  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ , menes at være bundet i planetoverfladen, og en betydelig mængde kan også være undsluppet planeten som følge af reaktioner i de øvre atmosfærelag.

Det sidste giver sig især udslag i en berigelse af de tungere isotoper, hvilket af figur 19 ses at være tilfældet for  $^{15}\text{N}$ . Relativt til Jorden er  $^{18}\text{O}$  derimod ikke beriget, og det tillægges tilstedeværelsen af et enormt vandreservoir i Marsoverfladen, hvorigenem oxygen kan udveksles med atmosfæren. Sammenholdt med isotopforholdet for nitrogen er det skønnet, at reservoaret svarer til et vandniveau på mellem 100-200 m fordelt over hele planeten (Carr, ref. 2.8).

Det er hertil skønnet, at den totale afgasning af  $\text{CO}_2$  og  $\text{N}_2$  har været henholdsvis 20 og 10 gange den mængde, der findes i den nuværende Marsatmosfære (Owen, ref. 2.31).

Planetens Mars menes derfor at besidde et potentielle for betydelig højere overfladetryk ( $>100$  mbar), og som følge

af drivhusgasserne  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$  tillige et temperaturpotentiale, hvor flydende  $\text{H}_2\text{O}$  kan være en stabil fase på Marsoverfladen (se videre afsnit 2.6).

Den udprægede større forskel i isotopforholdene for ædelgasserne tillægges primært kondensationsbetingelser i soltågen. Her antages ikke-ædle flygtige gasser, som  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  og  $\text{N}_2$ , at være kemisk bundet i hovedkondensaterne, mens ædelgasserne blev adsorberet eller optaget som faststof-opløsning i mængder, der i høj grad er betinget af tryk- og temperaturforhold i den kondenserende soltåge.

Mars, der er dannet ved lavere tryk end Jorden, indeholder derved en mindre mængde ædelgasser, f.eks.  $^{36}\text{Ar}$ , relativt til beslægtede, tungere isotoper, f.eks. kalium, hvoraf  $^{40}\text{Ar}$  dannes (Carr, ref. 2.8).

UV-stråling med bølgelængder mindre end 300 nm trænger ikke ned til Jordens overflade på grund af molekylær ozon- og oxygenabsorption.

Som følge af den meget lille mængde  $\text{O}_2$  i Marsatmosfæren (partialtryk på 8  $\mu\text{bar}$  relativt til 210 mbar på Jorden) når en stor del af den solare UV-stråling næsten uhindret ned på Marsoverfladen (se figur 23).

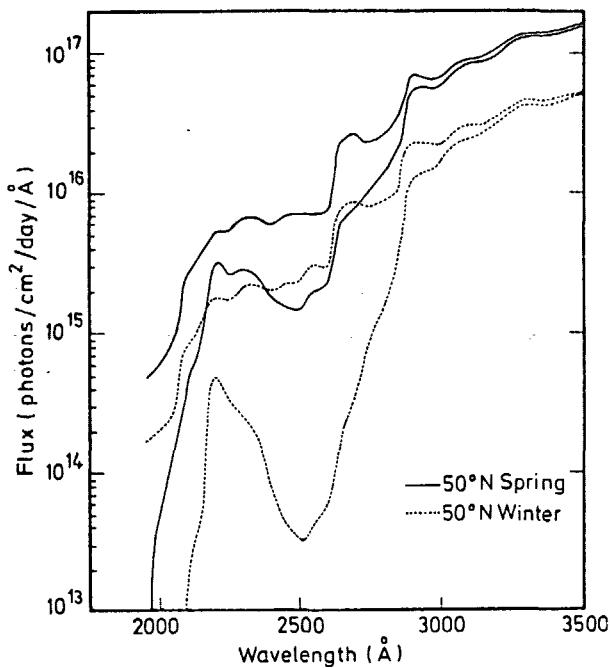


Fig. 23. Den solare flux på Marsatmosfæren og -overfladen ved  $50^{\circ}$  bredde forår og vinter. De øvre kurver repræsenterer solindstrålingen på atmosfæren.

(Fra Kuhn og Atreya, ref. Orø 2.29)

Absorptionsbåndet for  $O_3$  har et maksimum ved 255 nm. På Jorden er det kun en faktor  $10^{-34}$  af denne stråling, der når overfladen. Modelberegninger med Marsatmosfæren viser, at den tilsvarende reduktionsfaktor på Mars typisk er  $10^{-2}$ , maksimalt  $10^{-3}$  (Kuhn og Atreya, ref. Orø 2.29).

For bølgelængder  $< 200$  nm når næsten ingen stråling Mars-overfladen (se figur 23). Det skyldes  $CO_2$ , der udgør ca.

95% af atmosfæren.  $\text{CO}_2$  har maksimalabsorption mellem 150 -130 nm og begynder at dissociere ved 120 nm. Ionisationsgrænsen er ved 98,6 nm, og  $\text{CO}_2$  vil derfor beskytte overfladen for den meget kortbølgede UV-stråling.

Når  $\text{CO}_2$  i de øvre atmosfærelag bestråles med UV-lys <200 nm, omdannes de til CO og  $\text{O}_2$  med en kvantoeffekt ikke langt fra 1. Alligevel er hyppigheden af CO og  $\text{O}_2$  kun omkring 0,1% i Marsatmosfæren.

Den direkte oxidant af CO menes at være OH-radikaler, der dannes af vanddamp i spormængder i de lavere atmosfærelag. Dette er det atmosfære-stabiliserende led i en komplex reaktionskæde, der også involverer reduktion af  $\text{O}_2$  (Hunten, ref. Oró 2.29).

Også andre gasser i Marsatmosfæren absorberer UV-stråling, men deres bidrag er forsvindende i forhold til  $\text{CO}_2$ -absorptionen. Molekylær oxygen begynder således at absorbere ved 240 nm, mens  $\text{H}_2\text{O}$  absorberer ved 186 nm med et maksimum ved 145 nm.

## 2.2 MAGNETISKE PARTIKLER I OVERFLADEMATERIALET.

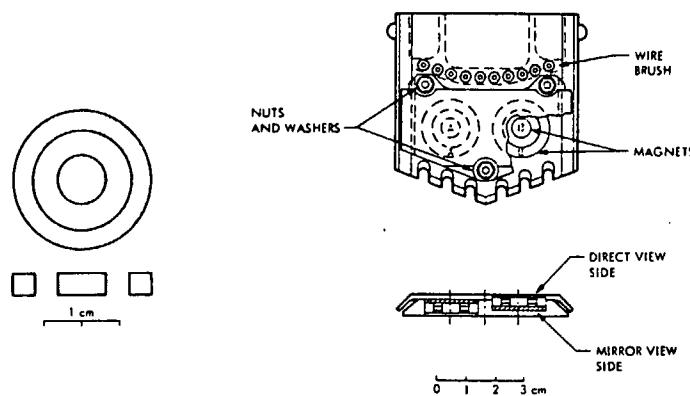
Hver VL var udstyrret med 3 sæt permanente magneter ( $\text{SmCo}_5$ , der har en meget høj demagnetiseringsmodstand), og formålet var at detektere magnetiske partikler i overfladematerialet samt evt. bestemme deres sammensætning og hyppighed.

Hver sæt af magneter bestod af en centermagnet omgivet af en ringmagnet (se figur 24), og de var begge magnetiseret parallelt med normalretningen, men i indbyrdes modsat retning.

Det ene sæt, der udgjorde en stærk magnet, var fastgjort på et fotometrisk reference-testkort (RTC) på toppen af Landeren.

De øvrige 2 sæt var indbygget på undersiden af grabben, der blev anvendt til prøveudtagning. De var placeret henholdsvis 0,5 mm og 3,0 mm under grabbens overflade og opnåede således 2 niveauer af magnetisk tiltrækningskraft - en stærk og en svag magnet (se figur 24).

Eksperimentet var simpelt, idet de permanente magneter blev nedsat direkte i overfladematerialet eller passivt utsat for vindbårne partikler.



**Fig. 24. Viking Landerens grab-magneter.**  
**(Fra Hargraves et.al., ref. 2.15)**

Magneterne blev periodisk fotograferet af VL-kameraer, især med x4-forstørrelse, der udgjorde de primære data. En mindre stålborste kunne anvendes til at fjerne magnetisk materiale fra magneterne, hvorefter nye kontrollerede forsøg kunne udføres.

Det effektive magnetfelt og feltgradienten på undersiden af grabben var bestemt til henholdsvis 0.25 T og 100 T/m for den stærke magnet og 0.07 T og 30 T/m for den svage magnet.

For paramagnetiske mineraler er forholdet i magnetisk tiltrækningskraft mellem sterk og svag magnet ca. 12:1 (kraften er proportional med  $B \cdot dB/dz$ ).

I disse felter er ferro-/ferrimagnetiske partikler derimod nær mætning med et minimumsforhold på 3:1 (forholdet mellem feltgradienterne) (Hargraves et.al., ref. 2.15).

Udover hyppigheden af magnetiske partikler i overflade-materialet er der især 6 forhold, der påvirker mængden af magnetisk materiale, som fastholdes af magneterne. Det er dels mineralernes effektive susceptibilitet  $\chi_e$  eller mætningsmagnetisering  $M_s$ , partikelstørrelsen, og forholdet mellem magnetisk fase i en ikke-magnetisk matrix for sammensatte partikler. Dels en række ydre faktorer: Marsoverfladens reducerede tyngde ( $g_{Mars} \approx 0,42 \cdot g_{Jord}$ ), bevægelser/rystelser med VL-grabben og vindforholdene.



Fig. 25. RTC-fotos fra VL-1 efter  
15, 31, 151 og 168 Marsdøgn.  
(Fra Hargraves et.al., ref. 2.15)

Mængden af fastholdt materiale på RTC-magneterne kulminerede efter 30-40 Marsdøgn. Den rødlige Marsatmosfære er tillagt tilstedevarelsen af jernoxider i støvpartikler af størrelsesordenen  $1 \mu\text{m}$  i mængder typisk 10 partikler/ $\text{cm}^3$ . Selv det svagt magnetiske hematit ville tiltrækkes af RTC-magneten ved partikelstørrelser på  $1 \mu\text{m}$ , men svagt magnetiske partikler alene ville sandsynligvis blæse bort af stærke vindstød, og det er ikke observeret.

Grab-magneterne viste sig at være mættede efter allerede 1 og 2 nedsænkninger i overfladematerialet for henholdsvis stærk og svag magnet. Arealforholdet mellem fastholdt materiale på stærk og svag magnet var nær 1 (Hargraves et.al., ref. 2.15).

Laboratoriesimulering med 3-5% stærkt magnetiske mineraler, der er homogent fordelt i en meget fintkornet ikke-magnetisk matrix, viser, at ca. 80% mætning opnås efter kun 1 nedsænkning, og efter ca. 5 nedsænkninger er magneterne fuldstændig mættede.

Endvidere er arealet af fastholdt materiale ca. 10% højere end på Mars, og arealforholdet mellem stærk og svag magnet er ca. 3:2 med meget lidt variation. Med mindre magnetisk terrestrisk materiale opnås et betydeligt højere arealforhold (Hargraves et.al., ref. 2.16).

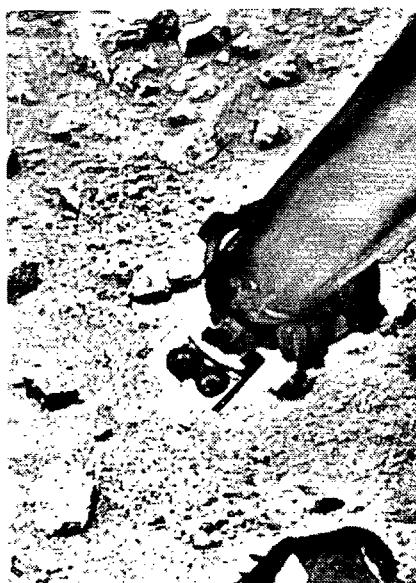


Fig. 26. Grab-magneterne på VL-1 efter 9 nedsænkninger. Den svage magnet er til højre.

(Fra Hargraves et.al., ref. 2.15)

I forbindelse med aflevering af jordprøve til et af prøvekamrene vibreres grabben. Billeder taget før og efter disse vibrationer viser, at en betydelig mængde magnetisk materiale vedblev at være fastholdt af såvel den stærke som svage magnet. Yderligere observeredes større individuelle partikler (2-3 mm) at være fastholdt på den stærke magnet i længere tid, trods gentagne prøveindsamlinger. Det er fortolket som partikler med en betydelig effektiv susceptibilitet  $\chi_e$ , og da de kun er fastholdt af den stærke magnet, antages de at være sammensatte partikler indeholdene 1-7% stærkt magnetiske mineraler (Hargraves et.al., ref. 2.15).

Fotografier viser også, at lagtykkelsen af fastholdt materiale på den stærke magnet maksimalt var 2-4 mm, og heraf kan sluttes, at størrelsesordenen af den effektive magnetiske susceptibilitet må have været mindst  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$ .

Resultater fra laboratoriesimulering med VL-magneter er skitseret på figur 27. Her er den effektive susceptibilitet af forskellige syntetiske og naturlige mineraler vist, og de 2 brede stippledte bånd adskiller de 3 hovedniveauer i magnetisk tiltrækning med VL-magneter. De lodret stiplede linier refererer til sammensatte partikler med forskellig pct.-indhold af en af de 4 stærkt magnetiske mineraler.

Det ses bl.a., at partikler  $< 10 \mu\text{m}$ , indeholdende ca. 5% stærkt magnetisk mineral, vil fastholdes af begge VL-magneter. Potentielle kandidater for stærkt magnetisk mineral kan være metallisk Fe (eller FeNi), magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (eller titanomagnetit), maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eller pyrrhotit  $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$  (approx.).

Mineraler med lavere susceptibilitet, f.eks. hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , ilmenit  $\text{FeTiO}_3$ , goethit  $\alpha\text{-FeOOH}$  og lepidocrocit  $\gamma\text{-FeOOH}$  anses ikke at kunne fastholdes af den svage magnet i den observerede mængde.

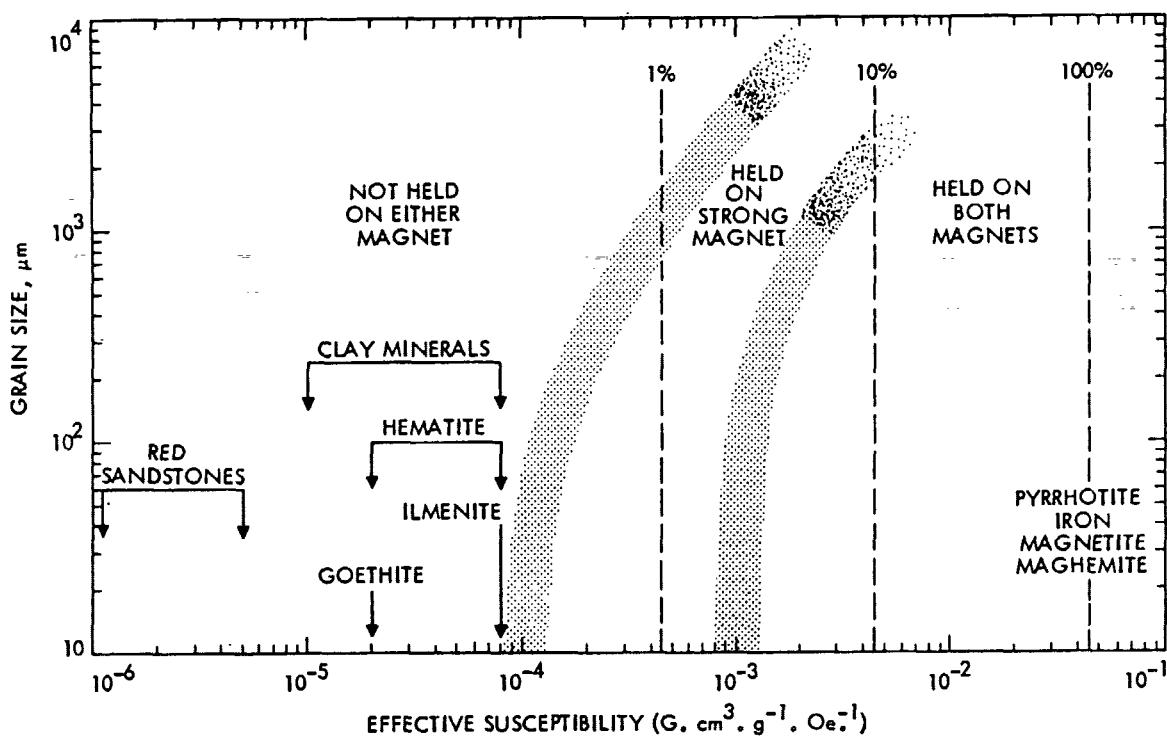


Fig. 27. Den effektive susceptibilitet af forskellige magnetiske mineraler i relation til VL-magneternes tiltrækningskraft.  
(Fra Hargraves et.al., ref. 2.15)

Spektrofotometrisk analyse viser endvidere, at forskellen i reflektans på materialet ved stærk og svag magnet er så lille (2-3%), at materialet ikke kan skelnes fra hinanden. Der anses således ikke at være nogen mineralogisk forskel.

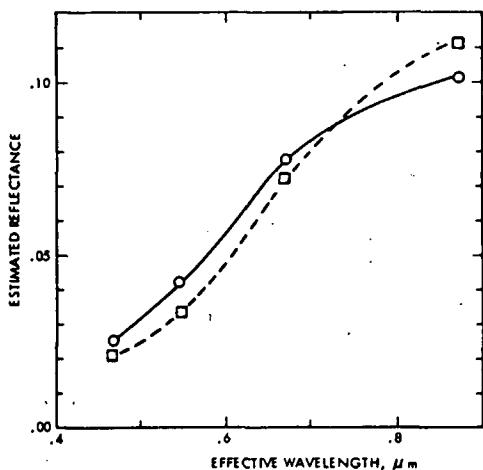


Fig. 28. Spektralreflektans af fastholdt materiale på sterk og svag magnet.  
(Fra Hargraves et.al., ref. 2.15)

Overfladematerialet ved VL er overvejende meget fintkornede partikler  $< 100 \mu\text{m}$ . Materialen på RTC-magneten er sandsynligvis  $1 \mu\text{m}$  eller mindre - og med sikkerhed mindre end  $10 \mu\text{m}$ .

Med et partialtryk for oxygen på  $10^{-6}$  atm er ferrioxider en stabil fase for jern, og det er også i overensstemmelse med Marsoverfladens karakteristiske røde farve.

Til trods for de lave temperaturer på Mars, er det usandsynligt, at små partikler af reducerede jernmineraler (metallisk Fe, magnetit, pyrrholit) ville undslippe en fuldstændig oxidation. Der er heller ikke detekteret sulfid i Marsoverfladen (se næste afsnit).

Det stærkt magnetiske mineral på Marsoverfladen anses derfor at være Maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , der udgør 1-7% i en meget svagere magnetisk matrix.

Hvis  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  udgør en kappe på andre mineralfaser, så må den være lille ( $<0,25 \mu\text{m}$ ) eller diskontinuert. Hematit og goethit, der på Jorden er de mest almindelige jern-oxider, danner ofte her en kappe på små kerner af stærkt magnetisk, men reducerede Fe-faser. Maghemit kan dog udgøre såvel kerne som kappe, og på Jorden forekommer  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , der er en metastabil fase, ofte i forbindelse med  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Maghemit er geografisk meget udbredt, men ikke særlig hyppig. Det ses typisk i visse oxiderede basalter, og forekommer også i røde sandsten og suboceanisk rødler. Maghemit er uden tvivl et lavtemperatur oxidations- eller forvitningsprodukt.

Maghemit antages normalt at dannes ved topotaktiske reaktioner, der involverer lavtemperatur oxidation af magnetit eller dehydrering af lepidocrocit. Maghemit er, udover hematit, vist at være et oxidationsprodukt ved fotostimuleret oxidation af magnetit under Mars-betingelser (Huguenin, ref. 2.17).

Maghemit er også set dannet ved forsiktig dehydrering af lermineralet nontronit under ædel eller svagt oxiderende atmosfære, hvor det forekommer som jævnt fordelte mikrokristaller i lermineralet (MacKenzie og Rogers, ref. 2.23).

Naturligt maghemit indeholder ofte en varieret mængde  $\text{Fe}^{2+}$ , og der eksisterer en kontinuert, men metastabil faststof-opløsning mellem magnetit og maghemit. Reflektansspektre af Marsatmosfæren under en støvstorm kan fortolkes at bidrage fra  $\approx 2\%$  magnetit, og magnetit kan ikke helt udelukkes.

Det 1-7% stærkt magnetiske materiale kan derfor godt udgøres af  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -kerner med en kappe af røde oxidprodukter, som ilmenit, hematit eller maghemit (Baird og Clark, ref. 2.3)

Der er fundet 0,9%  $\text{TiO}_2$  i det fintkornede overflademateriale, og det giver et tiltalende forhold til  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -koncentrationen. Det magnetiske overflademateriale kan således også udgøres af 1-7% titanomagnetit (eller titano-maghemit) med et  $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ -forhold i faststofopløsningen mellem 0,1-0,25 (Baird og Clark, ref. 2.3).

Det er hertil interessant, at Shergotty meteoritten, der menes at oprinde fra Mars, indeholder ca. 2% titanomagnetit med et  $TiO_2/Fe_3O_4$ -forhold på 0,22 (Stolper og McSween, ref. 1.16).

Endelig skal det nævnes, at Jordbaserede spektralreflektans studier af Marsoverfladen antageligt viser, at mørke områder, der primært dominerer den sydlige halvkugle, er sammensat af relativt lidt oxideret basalt, indeholdende en betydelig mængde FeO.

Derimod er de lysere områder, der dominerer den nordlige halvkugle, sammensat af mere oxideret basalt med lav indhold af FeO relativ til  $Fe^{3+}$ , og den menes at være righoldig på lermineraler og deres forvitningsprodukter. Begge Vikinge-Landere er lokaliseret i udprægede lyse områder (Toulmin el.al., ref. 2.40).

## 2.3 MARSOVERFLADENS KEMISKE SAMMENSÆTNING.

Ved hjælp af den lille hydrauliske grab var Vikinge-Landerne i stand til at udtagte prøver af Mars-jorden i en afstand op til ca. 3 m fra VL. Med røntgenfluorescensspektroskopi (XRFS) udførtes en række kvantitative analyser for grundstoffer tungere end Na ( $Z > 11$ ), hvorved almindelige stoffer som H, C, N, O og Na forblev ubestemte. Der blev dog opnået en begrænset kemisk information for flere af disse stoffer gennem gasudviklingen (af bl.a.  $H_2O$  og  $CO_2$ ) fra gaschromatograf-massespektroskopi (GCMS).

Prøverne var yderligere begrænset til kornet materiale mindre end  $\approx 1$  cm, hvorved større sten og klippegrundene ikke direkte kunne analyseres.

Som det fremgår af figur 29, havde de undersøgte prøver en bemærkelsesværdig ens sammensætning, både blandt prøver fra samme VL, men også imellem de 2 Landere. Det var til trods for, at de 2 Landere var adskilt med ca. 6500 km eller knap 1/3 af planetomkredsen.

Den ens sammensætning indikerer en effektiv homogenisering af det fintkornede løse overflademateriale som følge af globale storme, og det fintdelte materiale anses således at være udbredt over det meste af planetoverfladen

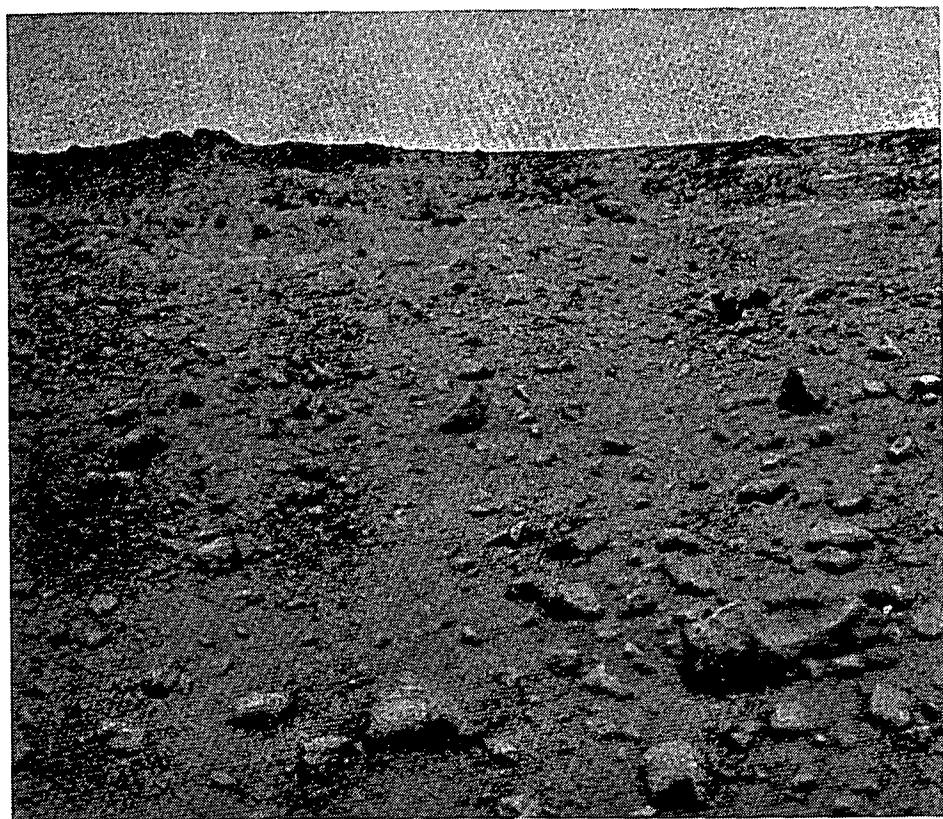
	<i>Chryse</i> <i>Fines</i>	<i>Chryse</i> <i>Duricrust (1)</i>	<i>Chryse</i> <i>Duricrust (2)</i>	<i>Utopia</i> <i>Fines</i>	<i>Estimated Absolute Error</i>
$\text{SiO}_2$ , wt %	44.7	44.5	43.9	42.8	5.3
$\text{Al}_2\text{O}_3$ , wt %	5.7	n.y.a.	5.5	n.y.a.	1.7
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wt %	18.2	18.0	18.7	20.3	2.9
$\text{MgO}$ , wt %	8.3	n.y.a.	8.6	n.y.a.	4.1
$\text{CaO}$ , wt %	5.6	5.3	5.6	5.0	1.1
$\text{K}_2\text{O}$ , wt %	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	—
$\text{TiO}_2$ , wt %	0.9	0.9	0.9	1.0	0.3
$\text{SO}_3$ , wt %	7.7	9.5	9.5	6.5	1.2
Cl, wt %	0.7	0.8	0.9	0.6	0.3
Sum	91.8	n.y.a.	93.6	n.y.a.	—
Rb, ppm	$\leq 30$			$\leq 30$	
Sr, ppm	$60 \pm 30$			$100 \pm 40$	
Y, ppm	$70 \pm 30$			$50 \pm 30$	
Zr, ppm	$\leq 30$			$30 \pm 20$	

Fig. 29. Kemisk sammensætning af Mars-prøver ved VL-1 og VL-2.  
(Fra Carr, ref. 2.8)

Generelt ses et højere svovlindhold, og sandsynligvis også clor, i det fastere overfladelag umiddelbart under laget af det meget fintkornede løse materiale.

Mars' røde overflade tillægges ferrioxider, og anses derfor at være højt oxideret. Svovl vil således forventes at eksistere som sulfat, og det er også i overensstemmelse med resultaterne fra GCMS, der ville have detekteret svovl, hvis det var bundet som sulfid.

Prøverne, der hovedsagligt menes at være silikater med mindre indhold af oxider og sandsynligvis carbonater, anses således at være mere eller mindre hærdet af en sulfatrig cement.



**Fig. 30.** Det første "farvebillede" af Mars-overfladen ved VL-1 - taget ca. 20 min. efter en vellykket landing. Det karakteristiske ørkenlandskab er helt domineret af en rustrød farve, der strækker sig op i atmosfæren, især som følge af ophvirvlet støv under landingen.

(Fra Mutch et.al., ref. 2.27)

Prøver fra Utopia (VL-2) viste et betydeligt lavere Fe-indhold i det fintkornede løse materiale, der var indsamlet under en sten, end tilsvarende materiale fra den

ubeskyttede overflade (Toulmin et.al., ref. 2.40).

Afvigelsen fra 100% i figur 29 tillægges grundstoffer lettere end Mg, især H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> og muligvis små mængder Na<sub>2</sub>O og NO<sub>x</sub>. Der anses også at være et mindre bidrag fra tungere sporstoffer i koncentrationer, som er mindre end deres respektive detektionsgrænser.

Den samlede kemiske sammensætning svarer ikke til noget kendt enkelt mineral eller stentype, men repræsenterer tilsyneladende en blanding af mineraler.

Usikkerheden på XRF-analyserne er dog mellem 12-50%, og det fintkornede overflademateriale behøver ikke at være repræsentativt for den egentlige klippegrund.

Vikinge Landerne medførte ingen instrumenter til direkte mineralogisk bestemmelse (f.eks. røntgendiffraction eller differentiel termisk analyse/DTA). Indirekte information om Mars-overladens mineralogi og petrologi er derimod indhentet gennem spektralreflektans studier fra Lander, Orbiter og Jordbaserede målinger. Disse har imidlertid ikke givet noget entydigt svar, og problemet er stadig at udlede en overbevisende petrogenisk model til at forklare de kemiske data.

Reflektansspektre af Mars viser en sterk karakteristisk  $\text{Fe}^{3+}$ -absorption fra nær-UV til ca. 0.75  $\mu\text{m}$ . I mørkere områder af Marsoverfladen er absorptionen mindre end i lyse områder, hvilket er fortolket som mindre oxideret basalt. Hertil viser mørke områder  $\text{Fe}^{2+}$ -absorption omkring 1.0  $\mu\text{m}$ , der primært tillægges pyroxener og oliviner (se figur 31).

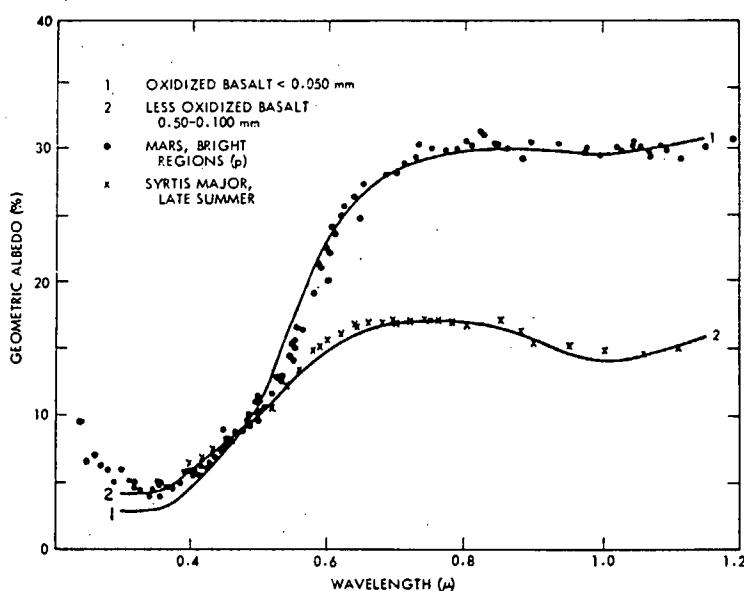


Fig. 31. Synlig og nær-IR spektral sammenligning af lyse og mørke (Syrtis Major) områder af Marsoverfladen med forvitret terrestrisk basalt (Fra Singer et.al., ref. 2.36)

Mens det spredte lysere overflademateriale nøje svarer til det meget fintdelte atmosfæriske støv, så synes det mørkere overflademateriale at være mineralogisk mere varirende. De mørke områder anses at være tættere på de oprindelige stentypers petrologi, også gennem en rent fysisk udbredelse (Singer et.al., ref. 2.36).

På Jorden udgør primær vulkansk sten ca. 95% af de øverste 15 km i skorpen, men den store mængde er skjult i overfladen af et relativt tyndt, men udbredt sedimentlag eller metamorfoseret sten.

Figur 32 viser hyppigheder af de kemiske hovedbestanddele relativt til  $\text{SiO}_2$  på Mars ved de 2 VL. Disse er sammenlignet med typisk lunær og terrestrisk basalt.

Relativt til størstedelen af terrestrisk basalt er VL-analyserne karakteriseret ved højt Fe-, Mg- og S-indhold, samt lavt Al- og meget lavt K-indhold.

Analyserne viser, at  $\text{SiO}_2$  kun er ca. 2/3 af typisk terrestriske værdier, mens total Fe og Mg er beriget med en faktor ca. 4, og Ca en faktor 3/2. Omvendt er  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en faktor 5/2 og  $\text{K}_2\text{O}$  en faktor 25 mindre end typisk terrestrisk basalt.

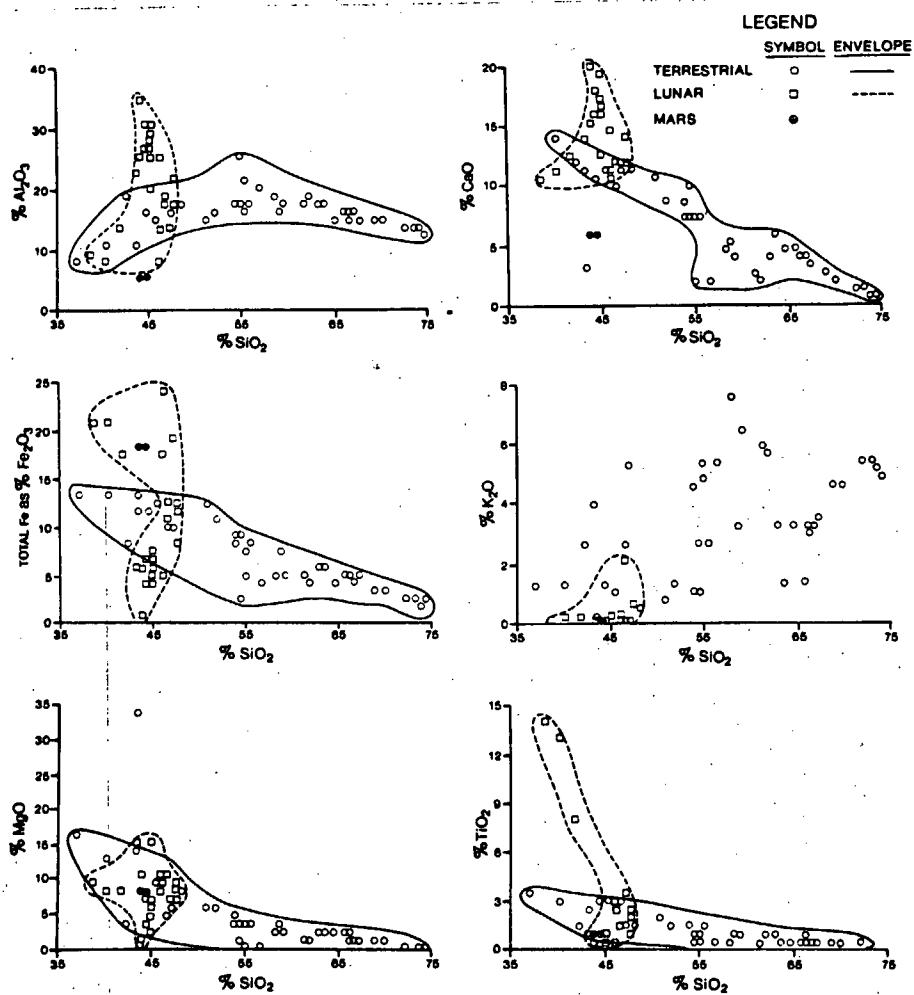


Fig. 32. Sammenligning af stofhyppigheder  
på Mars med typisk terrestrisk og  
lunar basalt.

(Fra Toulmin et.al., ref. 2.40)

Det meget lave indhold af K<sub>2</sub>O og lave indhold af Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i særdeleshed udelukker ethvert større bidrag af intermedier eller granitisk sten. Granit er lys og kornet vulkansk sten fra dybereliggende lag i kappen, og det er normalt domineret af alkali-feldspatter og kvarts.

Granitisk sten er således udpræget magmatisk differentieret, righoldig på  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  og under visse omstændigheder  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Den kemiske sammensætning ved VL tyder derimod at være af basaltisk oprindelse. Basalt er mørkt og fintkornet vulkansk sten fra de øvre lag i kappen, og den er mindre magmatisk differentieret i plagioclase feldspatter og umættede silikater som pyroxener og oliviner.

Basaltisk magma, der er fattig på  $\text{SiO}_2$ , fremmer dannelsen af umættede silikater, og de forekommer ofte mørke på grund af højt indhold af ferromagnesiske mineraler (kaldet mafiske stentyper). VL-analyserne tyder derfor på en mafisk (45-52%  $\text{SiO}_2$ ) eller endda ultramafisk (<45%  $\text{SiO}_2$ ) oprindelse. Forholdet  $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}}$  er i almindelighed et godt index for magmatisk differentiering, særlig for mafiske stentyper. For VL-analyserne er værdier høj ( $\approx 52\%$ ), hvilket tyder på en høj grad af differentiering. Men der skal tages et vis forbehold for dette, idet usikkerheden for Mg er stor ( $\approx 50\%$ ), og tilstedeværelsen af sulfat kan have indflydelse på overfladeprocesserne og dermed af både Fe og Mg. Endelig er  $\frac{\text{Fe}}{\text{Fe}+\text{Mg}}$ -forholdet ikke nødvendigvis et godt indeks, hvis materialet er af ikke-mafisk oprindelse (Toulmin et.al., ref. 2.40).

Ved typiske temperaturer og partialtryk for CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> og H<sub>2</sub>O på Mars er det imidlertid vist, at mafiske mineraler er termodynamisk ustabile, og at de vil omdannes til oxider og carbonater (Gooding, ref. 2.12).

Fra IR-reflektionsspektre og VL-biologiske undersøgelser er det fundet, at H<sub>2</sub>O er bundet i op til flere tiendedele i overfladematerialet, og Mariner 9 IR-spektre af Marsatmosfæren under den globale støvstorm synes at indikere, at montmorillonit udgør hovedparten af støvet (Toon et.al., ref. 2.38).

Det gælder også tilsvarende spektre fra Vikinge Landerne der er fortolket som Fe-rigt nontronit eller deres forvitningsprodukter, især det amorft hydrerede jernoxid limonit (Toulmin et.al., ref. 2.40). Montmorillonit og nontronit er begge lermineraler af smectit-typen.

Smectit-lermineraler, f.eks. nontronit, er karakteriseret ved højt Fe-, lavt Al- og alkaliindhold. Termodynamiske beregninger viser også, at mulige forvitningsprodukter af feldspatter og mafiske glasser under nuværende Mars-betingelser kan inkludere metastabile lermineraler (Gooding og Keil, ref. 2.13).

## 2.4 MARSOVERFLADENS MINERALOGI OG PETROLOGI.

Mariner 9 reflektansstudier af atmosfærestøvet sammenholdt med Vikinge Landernes XRFS-analyser af Marsjorden tyder på, at en betydelig del af det fintkornede løse overflademateriale er Fe-holdige lermineraler af smectit-typen og deres forvitningsprodukter. Hertil kommer mindre dele carbonater, sulfater og oxider.

Item	Composition, wt %			
	Mixture 1	Mixture 2	Mixture 3	S1
<i>Oxide</i>				
SiO <sub>2</sub>	55.1	46.0	43.6	44.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.3	8.0	6.9	5.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.5	19.0	18.4	18.2
MgO	10.1	9.6	9.0	8.3
CaO	2.4	2.0	5.6	5.6
K <sub>2</sub> O	0.0	0.0	0.0	0.1
TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.9	0.8
SO <sub>3</sub>	0.0	9.4	7.3	7.7
<i>Mineral</i>				
Nontronite (Fe <sub>2</sub> Al <sub>0.5</sub> Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>0.25</sub> )	51	52	47	
Montmorillonite (Mg <sub>0.3</sub> Al <sub>1.7</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>0.15</sub> )	19	21	17	
Saponite (Mg <sub>3</sub> Al <sub>0.5</sub> Si <sub>3.5</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> Ca <sub>0.25</sub> )	30	13	15	
Kieserite (MgSO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O)		16	13	
Calcite (CaCO <sub>3</sub> )			7	
Rutile (TiO <sub>2</sub> )			1	

Fig. 33. Kemisk sammensætning af computer-baserede smectit-blandinger, sammenstillet med VL-1 analyse (S1).  
(Fra Carr, ref. 2.8)

Gennem computerbaserede fit med smectit-lermineraler er der fundet en tiltalende overensstemmelse med VL-prøvernes kemiske sammensætning. Figur 33 sammenstiller VL-1's løse overflademateriale (S1) med 3 forskellige blandingsforhold domineret af smectit-lermineraler.

Det bedste fit involverer ca. 50% Fe-holdigt smectit (nontronit), ca. 30% Mg-holdigt smectit (montmorillonit og saponit) samt ca. 20% sulfater, carbonater og oxider. Kun  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afviger signifikant, men lermineraler kan afvige noget fra deres idealformler.

Der er flere potentielle kilder til dannelse af smectit-lermineraler. Det er foreslægt, at lermineraler på overfladen kan dannes ved fotostimulerede reaktioner af primær magmatisk basalt. Laboratorieforsøg viser, at primær basaltisk materiale, der er dækket af et tyndt frostlag  $\text{H}_2\text{O}$ , kan danne lermineraler under UV-inducerede vandsilikat reaktioner. Reaktionsproduktet kan herefter eroderes bort af vinden og efterlade en frisk overflade til videre frostforvitring (Huguenin, ref. 2.18).

I dybereliggende lag vil flydende  $\text{H}_2\text{O}$  være i ligevægt, og her kan der eksistere betydelige mængder grundvand. Det er således muligt, at lermineraler dannes ved hydrotermisk forvitring af primær magmatisk basalt gennem

vekselvirkning med sur  $H_2O$ . Processen er meget langsom (op imod milliarder af år), og det er uklart, hvorledes enorme mængder lermineraler kan bringes op til overfladen (Carr, ref. 2.8).

Smectit-lermineraler er ved disse modeller et direkte produkt af primær basalt, f.eks. pyroxener. Der har imidlertid samlet sig stor interesse om en sekundær basaltisk oprindelse. Der antages at være store mængder  $H_2O$  som grundis i de øverste lag af Marsoverfladen - dog mindre udpræget i ækvatoriale områder.

På Jorden dannes hyppigt den basaltiske glas, sideromelan, ved subglacial eller suboceanisk vulkansk aktivitet. Det sker ved den voldsomme vekselvirkning ved udbrud af basaltisk magma under f.eks. gletcheris.

Derved dannes glasagtige, ofte orangefarvede og over 100  $\mu m$  store duske på overfladen af basalten (se figur 34(a)). Lavtemperatur hydrotermisk forvitring af denne sideromelanglas danner en palagonitisk skorpe (se figur 34 (b)). På Jorden tager forvitningsprocesserne typisk nogle få år.

Palagoniter er en dårligt krystalliseret leragtig substans. Ved dehydrering og vinderosion skrælles forvitringsskorpen af glasdelen, og vinden fordeler det meget fintkornede palagonitiske materiale.

Palagoniter menes at være domineret af fyllosilikater, især af lermineral- og serpentinergruppen. Visuel og nær-IR spektre viser en bemærkelsesværdig overensstemmelse mellem palagonitisk materiale og små krystaller af nontronit (Allen et.al., ref. 2.1).

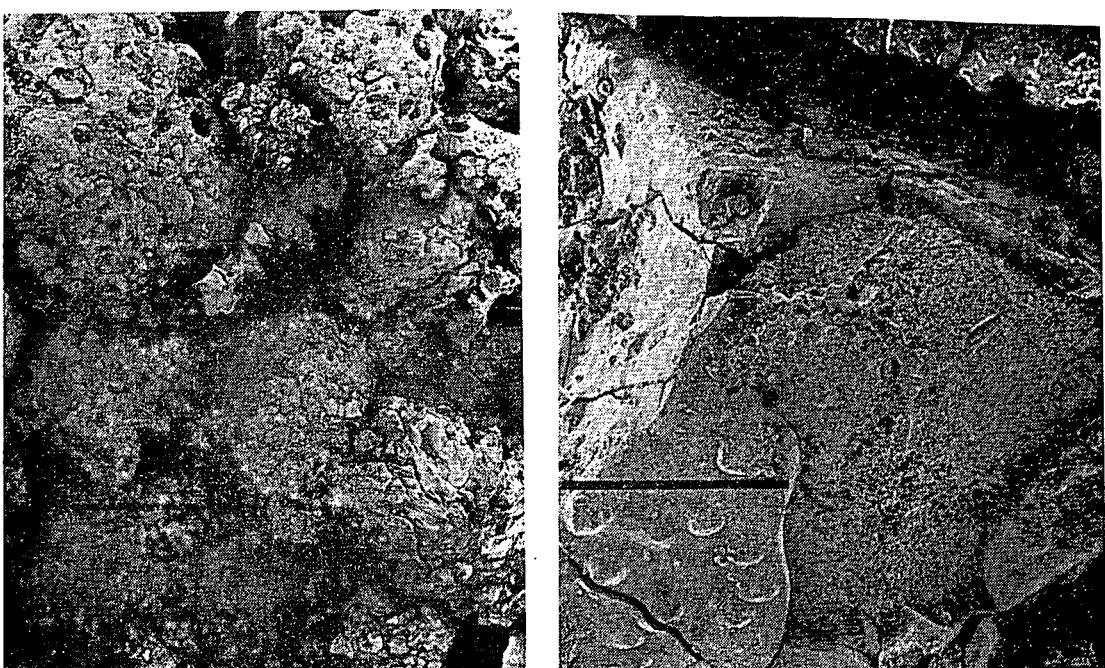


Fig. 34. Scanning elektron mikroskopi af:  
a) Palagonitisk basaltisk glas.  
(pind = 500  $\mu\text{m}$ )  
b) Palagonitisk skorpe.  
(pind = 100  $\mu\text{m}$ )  
(Fra Allen et.al., ref. 2.1)

Palagoniter er således en god petrogenisk analog til det fintkornede løse overflademateriale på Mars. Det gælder

både i kemisk sammensætning, partikelstørrelse, spektrale og magnetiske egenskaber (se også kap. 5).

Figur 35 sammenstiller den kemiske sammensætning i palagonitisk materiale med VL-analyserne for de hyppigste stoffer. Kun  $\text{Al}_2\text{O}_3$  afviger væsentligt, men Mars-basalt kan indeholde op til flere pct. mindre Al og K (og tilsvarende mere Fe) end terrestrisk basalt.

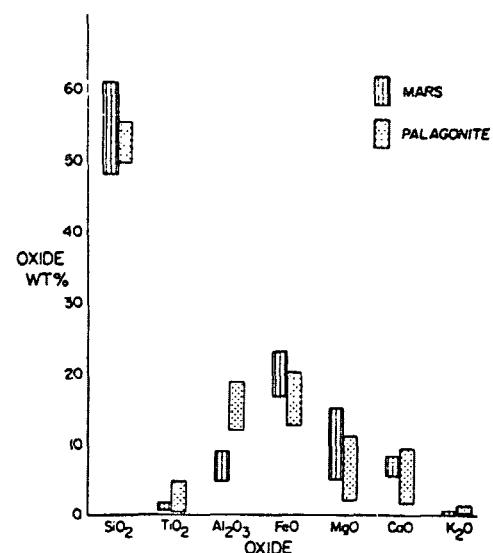


Fig. 35. Kemisk sammensætning af Islandsk palagonit og Marsjord.  
(Fra Allen et.al., ref. 2.1)

På Jorden indeholder palagonitisk materiale typisk 10-25 % adsorberet H<sub>2</sub>O, ofte i forbindelse med et betydeligt relativt tab i CaO og Na<sub>2</sub>O. Jern er almindeligvis mere hyppigt i palagonit- end i glasdelen, mens SiO<sub>2</sub>- og Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-indholdet ikke forandres under forvitningsprocesserne.

Adsorberet  $H_2O$  i terrestrisk nontronit kan fjernes fuldstændigt, f.eks. ved stuetemperatur i tør atmosfære. Det er sandsynligt, at et tilsvarende mineral på Marsoverfladen kun ville beholde dets hydroxylvand.

Den intense UV-stråling på Mars kan måske føre til mere fundamentale ændringer, som dehydroxylation og strukturelle rearrangementer under dannelse af frie jernoxider (Toulmin et.al., ref. 2.40).

Laboratorieforsøg har vist, at det første produkt i en strukturel nedbrydning af nontronit ved termisk dehydroxylation under oxiderende og ædel atmosfære er maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Maghemit omdannes i disse processer til det langt mere stabile hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ved meget højere temperaturer ( $800-1000^{\circ}\text{C}$ ) (MacKenzie og Rogers, ref. 2.23).

Det er således sandsynligt, at dehydroxylation under Mars-betingelser danner maghemit, der er i stand til at modstå yderligere termisk forandring. Maghemit kan dermed udgøre inklusioner af mikrokristaller i lermineraler og andre dissociationsprodukter, f.eks. frit  $\text{SiO}_2$ .

Termodynamisk er basaltisk glas en mere sandsynlig kilde til dannelse af smectit-lermineraler end direkte forvitring fra krystallinsk basalt. Forvitningsprocesserne er

mindre effektive under nuværende Mars-betingelser (Goo-  
ding og Keil, ref. 2.13).

Lermineraler er også attraktive til at forklare den enorme lagring af  $H_2O$  og især  $CO_2$ , der anses at være bundet i Marsoverfladen.

Mars menes at indeholde over 100 m  $H_2O$  fordelt over hele overfladen. Til sammenligning har Jorden et vandniveau, der svarer til 3 km.

Heraf skønnes mindst 15 m  $H_2O$  at være adsorberet eller kemisk bundet i de løsere overfladelag, især i lermineraler. Yderligere mindst 30 m  $H_2O$  menes at eksistere som egentlig grundis i de øvre lag, og den resterende mængde  $H_2O$  er fordelt imellem permafrost og grundvand (se figur 36)

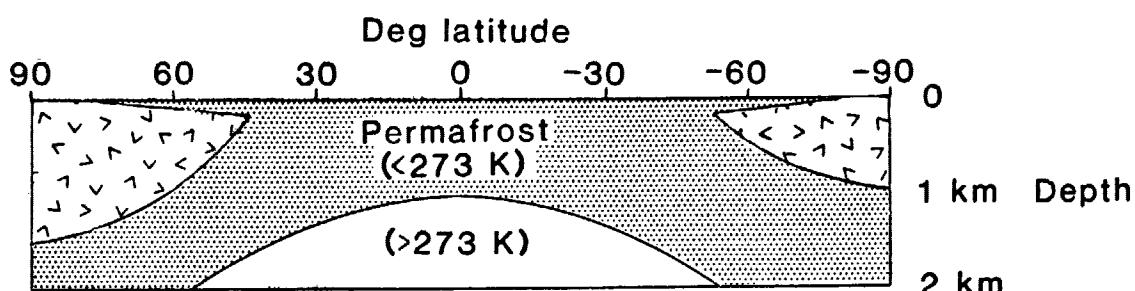


Fig. 36. Stabilitetsgrænser mellem grundis,  
permafrost og grundvand med bredde-  
graden og overfladedybden.  
(Carr, ref. 2.8)

Mængden af  $\text{CO}_2$ , der er lagret i overfladelagene, anslås til mindst 20 gange atmosfæreindholdet af  $\text{CO}_2$ . Kold nontronit har vist sig at være langt bedre  $\text{CO}_2$ -adsorber end tilsvarende kold primær basalt (typisk en faktor 10 under Mars-betingelser).

Laboratorieforsøg til bestemmelse af adsorptionsevnen som funktion af  $\text{CO}_2$ -partialtryk og temperatur viser, at nontronit under Mars-betingelser typisk indeholder 2%  $\text{CO}_2$ . Det vil svare til ca.  $400 \text{ g/cm}^2$  på Marsoverfladen i global middel (Fanale og Cannon, ref. 2.10).

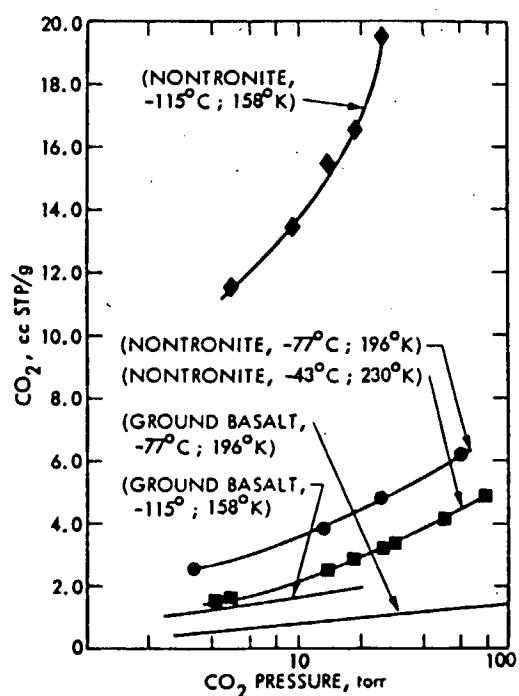


Fig. 37.  $\text{CO}_2$ -adsorptionsevnen i nontronit og primær basalt som funktion af temperatur og tryk.  
(Fra Fanale og Cannon, ref. 2.10)

$\text{CO}_2$ -adsorptionen i nontronit er meget temperaturfølsom. Det ses af figur 37, hvor adsorptionsevnen er skitseret ved temperaturerne  $158^{\circ}\text{K}$ ,  $196^{\circ}\text{K}$  og  $233^{\circ}\text{K}$ . Disse temperaturer kan karakteriseres som omtrentlige middelværdier ved meget høje, middel og ækvatoriale breddegrader på Mars.

En betydelig mængde  $\text{CO}_2$  kan også være bundet som carbonat i overfladelagene. På Jorden, hvor  $\text{CO}_2$ -partialtrykket i atmosfæren er 0,3 mbar, menes carbonat-holdige sten at udgøre et potentielt partialtryk på 60 bar (Kasting et.al., ref. 2.20).

Inden Vikinge-landingerne vidste man praktisk taget intet om de geokemiske processer på Marsoverfladen, og især spørgsmålet om der var eller havde været liv på Mars udgjorde et væsentligt mål for Vikinge-missionen.

Biologiske systemer er opstået gennem kemisk evolution. På baggrund af sammenligninger mellem kemiske sammensætninger af terrestrisk biologiske systemer, kosmiske grundstofhypotheser og teoretiske studier, anses livet at være udviklet af organiske forbindelser. Det antages også, at kemiske evolutionsprocesser naturligt fører til dannelsen af biologiske systemer under passende primitiv terrestriske betingelser.

Ved gaschromatograf-massespektroskopi (GCMS) var Vikinge Landerne i stand til at detektere organiske forbindelser med en nøjagtighed, der var bedre end ppb for forbindelser, der indeholdt flere end 3 C-atomer. Forbindelser, der indeholdt 1 eller 2 C-atomer ville nedsætte detektionsgrænsen til ppm-området.

Trods dette lykkedes det ikke at detektere nogen organiske forbindelser overhovedet. Mars-atmosfærens indhold

af 2.7% N<sub>2</sub> rummer også betænkelighed ved muligheden for komplex organisk kemi på Mars.

Men Vikinge Landerne indeholdt tillige en biologisk instrumentpakke, der bestod af 3 adskilte dele, som hver var baseret på forskellige antagelser om naturen af evt. (mikro-) biologisk liv på Mars (se figur 38 og 39).

Prøver af Mars-jorden blev således undersøgt for forskellig metabolisk aktivitet.

Resultaterne heraf viste sig at være meget overraskende.

På figur 38 er de 3 forsøgsdeler skitseret. Prøver af Mars-jorden blev fordelt i de 3 prøvekamre. Ved tilslætning af <sup>14</sup>C-mærket CO<sub>2</sub> og CO skulle et forsøg med pyrolytisk frigivelse (PR) afgøre, om gasserne blev optaget af Mars-jorden. En lyskilde kunne ændre forsøgsbetingelserne mellem lys og mørke, og derved skelne imellem kemoo- eller fotosyntiserende reaktioner.

Der kunne heraf sluttes om evt. organisk syntese med CO<sub>2</sub> og/eller CO, hvilket tilsyneladende ville kræve en høj grad af biologisk kompleksitet.

I et andet forsøg blev Mars-jorden tilsat et næringssubstrat, og ved hjælp af gaschromatografi kunne evt. gasudveksling (GEX) bestemmes under nedbrydning af næ-

ringssubstratet. Herved ville produceres såvel oxiderede som reducerede gasser, der krævede usædvanlige kemiske (mikrobiologiske) processer. I en variant af eksperimentet blev vanddamp ledet ind i atmosfæren over prøven, inden næringssubstrat blev tilsat.

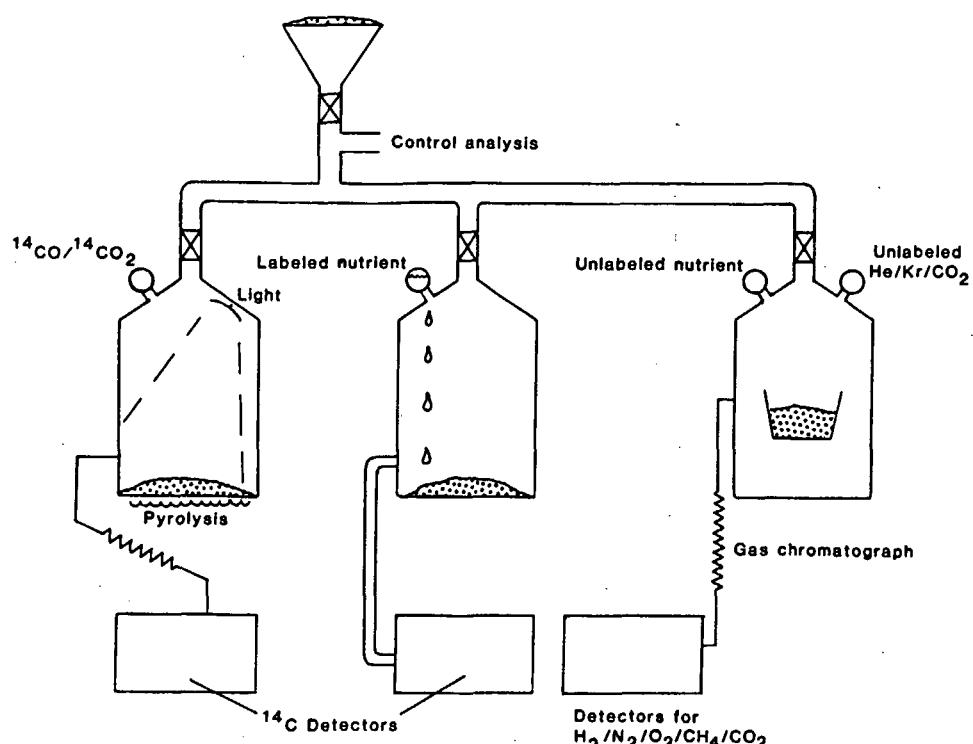


Fig. 38. Vikinge Landernes 3 biologiske eksperimenter (fra venstre):  
 1. Pyrolytisk frigivelse (PR).  
 2.  $^{14}\text{C}$ -mærket frigivelse (LR).  
 3. Gasudveksling (GEX).  
 (Fra Carr, ref. 2.8)

I det sidste forsøg tilsatte et  $^{14}\text{C}$ -mærket næringssubstrat, og evt. nedbrydningsprocesser kunne følges nøje

under en  $^{14}\text{C}$ -mærket frigivelse (LR). Forsøget var kvalitativt det svageste, idet det kun krævede nedbrydning af en eller flere simple organiske molekyler under afgivelse af flygtig kulstofholdigt materiale.

Imidlertid havde ingen terrestriske prøver vist nogen betydende evne for nedbrydning af næringssubstraten (Carr, ref. 2.8).

VIKING BIOLOGY EXPERIMENTS		
Experiment	Measurement	Metabolic Process
Pyrolytic release (PR)	Incorporation of CO/CO <sub>2</sub> into organic compounds	Photosynthesis and/or chemosynthesis
Gas exchange (GEX)	Uptake or release of various gases	Decomposition of indigenous or added compounds
Labeled release (LR)	Release of radioactive gas from simple organic compounds	Decomposition of added compounds

RESULTS OF VIKING BIOLOGY EXPERIMENTS	
Experiment	Major Findings
Pyrolytic release	Small incorporation of CO/CO <sub>2</sub> into organics
Gas exchange (humid)	Initial rapid release of oxygen; release of CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar/CO
Gas exchange (nutrient)	Slow release of CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar/CO
Labeled release	Initial rapid release of labeled gas; continued slow release

Fig. 39. Vikinge Landernes biologiske undersøgelser og deres resultater.  
(Fra Carr, ref. 2.8)

Resultaterne ved disse biologiske undersøgelser er sammenfattet i figur 39.

PR-eksperimentet viste en mindre optagelse af  $^{14}\text{CO}_2$  eller  $^{14}\text{CO}$  i overfladematerialet, men der var ingen variation mellem lys og mørke. Den optagede mængde afhanger imod omvendt af prøvens fugtighedsgrad, og ved fjernelse af H<sub>2</sub>O genetableredes aktiviteten.

Ved opvarmning til 175°C i 3 timer inden CO<sub>2</sub>-tilledning reduceredes optagelsen betydeligt, mens opvarmning til 90°C i 3 timer ikke havde nogen effekt. På grund af varmesterilisationen er det usandsynligt, at resultatet er en følge af biologisk aktivitet.

GEX-eksperimentet viste en voldsom øjeblikkelig frigivelse af O<sub>2</sub>, og en moderat frigivelse af CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> og Ar, når Mars-jorden blev gjort fugtig. Mængden af frigivet gas varierede omvendt med vanddamp-indholdet i den oprindelige prøve.

En Mars-prøve, der var opsamlet under en sten, og således havde været beskyttet for den intense UV-stråling, viste ingen afvigelse.

Ved tilsetning af næringssubstrat blev der registreret en langsom frigivelse af CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> og Ar, der var betydelig mindre end typiske terrestriske prøver. Der blev ikke registreret H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO og N<sub>2</sub>O i udvekslingsgasserne.

Resultaterne tyder derfor på uorganisk kemisk aktivitet, og det antages at være en følge af tilstedeværelsen af meget reaktive oxidanter, f.eks. metalliske peroxider og superoxider.

LR-eksperimentet viste voldsom øjeblikkelig frigivelse af  $^{14}\text{C}$ -mærkede gasser ved tilsætning af  $^{14}\text{C}$ -mærket næringssubstrat. Det blev efterfulgt af en relativ langsom og længerevarende gasfrigivelse. Effekten var uændret for den UV-beskyttede prøve.

Den reaktive reagent blev fuldstændig ødelagt ved opvarmning til  $160^{\circ}\text{C}$  i 3 timer inden tilsætning af næringssubstrat, og blev reduceret til ca. 70% ved opvarmning til  $50^{\circ}\text{C}$ . Kemiske reaktive stoffer, som  $\text{H}_2\text{SO}_4$  og  $\text{KMnO}_4$ , ville overleve en varmesterilisation, og LR-eksperimentet er derved det eneste entydigt positive forsøg der tilfredsstiller metaboliske betingelser. Men på baggrund af de andre forsøgsresultater anses LR-aktiviteten ikke at være af metabolisk oprindelse (Oyama og Berdahl, ref. Orø 2.29).

Laboratorieforsøg viser, at  $\text{O}_2$  frigives, når superoxider af alkalijsord- og alkalimetaller (f.eks.  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{KO}_2$  og  $\text{NaO}_2$ ) behandles med  $\text{H}_2\text{O}$  under Mars-betingelser, og simuleringforsøg med Mars-analog materiale og  $\text{H}_2\text{O}$  frigiver øjeblikkelig  $\text{O}_2$  med en reaktionskinetik, der er helt tilsvarende Vikinge-resultaterne (GEX-humid). Forsøgene med opvarmning inden tilsætning af  $\text{H}_2\text{O}$  kan tilsvarende reproduceres. Det antages derfor, at Mars-jorden indeholder en række højt oxiderede forbindelser, incl. superoxider, der frigiver  $\text{O}_2$  i kontakt med  $\text{H}_2\text{O}$ .

Oxygenkilden i GEX-eksperimentet adskiller sig tilsyneladende fra LR-eksperimentet, der ikke overlevede varmesterilisation. Det menes at skyldes adsorberet  $H_2O$ , der reagerer med superoxiderne under dannelsen af det reaktive og varmefølsomme hydrogenperoxid  $H_2O_2$ . Ved opvarmning vil hydrogenperoxid øjeblikkelig nedbrydes til  $H_2O$  og  $O_2$ .

$H_2O_2$  anses derfor at være ansvarlig for oxidation af organiske forbindelser i næringssubstraten.  $H_2O_2$  kan dog ikke alene redegøre for nedbrydningsraten i LR-forsøget, men ved tilsætning af passende katalysator lader resultatet sig reproducere.

Potentielle katalytiske kandidater er amorft Fe,  $Cu^{2+}$ -ioner,  $\gamma$ -FeOOH og  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . Amorft Fe og  $\gamma$ -FeOOH er ikke sandsynligt på grund af Marsoverfladens anhydrerede (og oxiderede) tilstand, og der er ikke detekteret Cu med XRFS. Tilbage er maghemit, der tillige overensstemmer med det antagede magnetiske mineral på Marsoverfladen.

Ved simuleringsforsøg er reaktionskinetikken i LR-eksperimentet blevet fuldstændig reproduceret (herunder varmefølsomheden) ved et system af  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ ,  $H_2O_2$  og  $^{14}C$ -formiat. Resultatet er skitseret på figur 40, der viser den frigivede gasmængde ved katalytisk indvirkning

af maghemit, magnetit og hematit, samt uden katalytisk bidrag.

Efter en voldsom gasudvikling i begyndelsen, hvorunder  $H_2O_2$  reduceres, sker  $CO_2$ -produktionen herefter ved en direkte oxidation af formiat ved  $\gamma-Fe_2O_3$  alene. Dette redegør således også for GEX-nutrient resultatet.

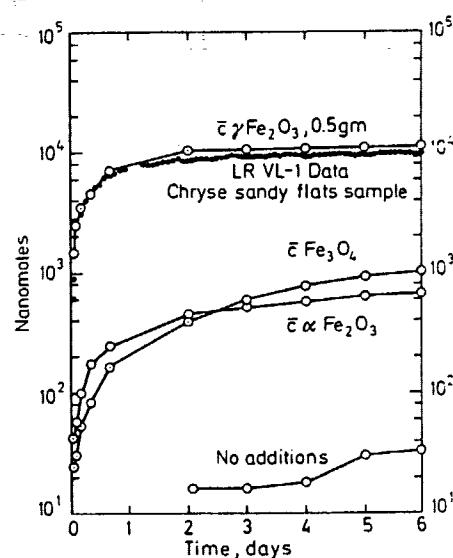


Fig. 40. VL-1 og LR-simuleringsdata med 0,02M HCOONa, 0,01M  $H_2O_2$  og forskellige katalytiske jernoxider.  
(Fra Oyama og Berdahl, ref. Orø 2.29)

Smectit-lermineraler er meget aktive, og de er ansvarlig for en meget varieret adsorption, ionbytning og katalytiske reaktioner. Fe-mættede smectit-lermineraler er fundet at kunne nedbryde simple organiske forbindelser i næringssubstraten (Na-formiat) under frigivelse af  $^{14}CO_2$  i samme rate som LR-forsøget, men de dublierer ikke varmefølsomheden.

Peroxiderne dannes ved rekombination af sterkt reaktive OH-radikaler. De anses at dannes ved fotodissociation af  $H_2O$  i nedre atmosfærelag eller ved adsorberet  $H_2O$  på overfladepartiklerne.

Under de særlige Mars-betingelser, hvor frostforvitningsprocesser anses at være almindelige, kan peroxidannelsen også forløbe efter følgende model:

De første lag  $H_2O$  på mineraloverfladerne anses at dissozieren, hvorover  $H_2O$  lægger sig som et frostlag. Plus- og minusdefekter i mineralerne tiltrækker henholdsvis  $OH^-$  og  $H^+$ , men kun  $H^+$ -ioner er tilstrækkelig små til at trænge ind i krystallen. Krystallen opnår derved et overskud af positive ladninger, mens frostlaget modsvarende får et overskud af negative ladninger. Det giver mulighed for elektronstripning fra  $OH^-$ , som transporteres ind i krystallens plusdefekter. De meget reaktive OH-radikaler danner således mere stabile peroxider (Huguenin et.al., ref. Orδ 2.29).

Ingen naturligt forekommende organiske forbindelser synes at være i stand til at binde  $^{14}CO_2$  eller  $^{14}CO$ , og dermed forklare PR-resultatet. Synteseproduktet er foreslægt at være polymerer af et carbonsuboxid  $C_3O_2$ , der kan være dannet ved fotoaktivert CO og optaget i atmos-

færisk støv. Det vil forklare, hvorfor den UV-beskyttede prøve i PR-eksperimentet gennemløb bemærkelsesværdig lidt aktivitet.

På Jorden vil evt.  $C_3O_2$  øjeblikkelig omdannes til malonsyre. Selv under tørrest mulige naturlige betingelser er  $H_2O$ -partialtrykket på Jorden for stort, men under Mars-betingelser kan  $C_3O_2$ -monomere og -polymere eksistere som metastabile forbindelser.

Før Vikinge-landingerne var det en almindelig opfattelse at Marsoverfladen måtte indeholde en betydelig mængde organiske forbindelser, bl.a. fra kondritisk materiale og evt. fra fotokemisk syntese af CO. Det har derfor været meget overraskende ikke at finde organiske forbindelser i VL-prøverne. De ca. 0,9%  $TiO_2$  i overfladematerialet kan også bidrage med katalytisk fotonedbrydning af organiske forbindelser med halveringstider indenfor timer eller dage (Carr, ref. 2.8).

Som følge af små mængder ekstremt kemisk reaktive stoffer må overfladematerialet på Mars anses at være anhydreret og selvsteriliserende uden terrestrisk sammenligning.

Vand har en afgørende betydning for mange geokemiske processer, og meget tyder på, at der har eksisteret store mængder flydende H<sub>2</sub>O på overfladen i Mars tidlige historie.

Kanalsystemer er hyppige, især i gammelt terræn, og mange af disse kanaler udbreder sig hundreder af kilometer (se figur 41).

Kanalmorfologien har mange ligheder med terrestriske floder, og sammenholdt med reflektansstudier er de med stor sikkerhed dannet gennem langsom erosion af strømmede vand.

Da de hyppigst er lokaliseret i gammelt terræn, menes Mars at have haft temperatur- og trykforhold, der er sammenlignelige med terrestriske i planeternes tidlige historie.

Flydende vand vil derfor også forventes at have akkumeret i lavliggende områder, og hertil er det interessant, at de 2 Vikinge Landere begge er lokaliseret i sådanne lavliggende områder (Chryse og Utopia Planitia).

Både Mars, Jorden og Venus er dannet under tilnærmelses-

vis samme fysiske og kemiske betingelser, og deres meget tidlige udviklingshistorie må anses at have været helt parallel. De har haft den samme mineralsammensætning på overfladen, samme primitive atmosfære (incl.  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{O}$ ) og de var tilsyneladende også tilpas tempererede til at fastholde flydende  $\text{H}_2\text{O}$  på store dele af overfladen.

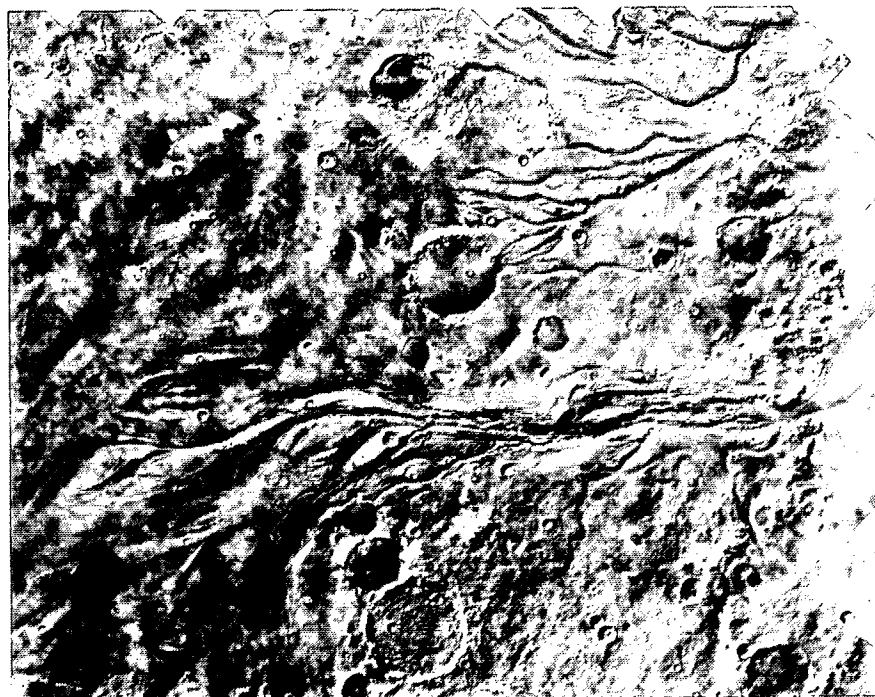
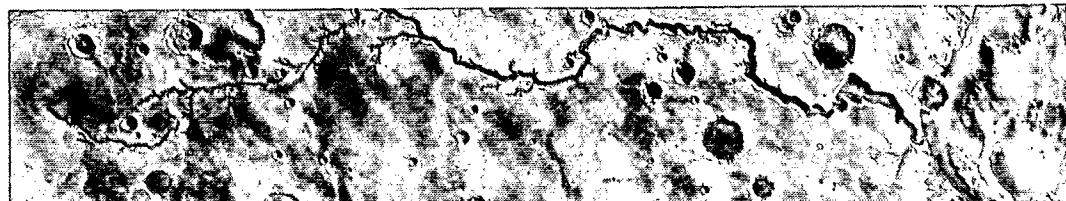


Fig. 41. Typiske afløbskanaler på Mars:  
a) Nirgal Vallis. Kanalen er 800 km.  
b) Maja Vallis (nederst) og Vedra  
Vallis (øverst). Billedudsniit  
svarer til 300 km tværs over.  
(Fra Carr, ref. 2.8)

De 3 planeters atmosfære har derimod udviklet sig dramatisk forskelligt, og det tillægges især planeternes evne til at udveksle CO<sub>2</sub> mellem skope og atmosfære. CO<sub>2</sub> er en drivhusgas, ligesom H<sub>2</sub>O og visse andre gasser.

Beregninger viser, at Jorden altid har haft et moderat klima som følge af en negativ feedback-mekanisme i udvekslingen af CO<sub>2</sub>.

Ca. 80% af CO<sub>2</sub>-udvekslingen mellem den faste jord og atmosfæren forløber igennem den såkaldte carbonat-silikat cyklus, der anses at have en udvekslingsperiode på ca. 5·10<sup>5</sup> år. Her optages atmosfærisk CO<sub>2</sub> i regnvand og danner H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Regnvandet forvitrer og eroderer klippegrundens, hvorunder calcium- og bicarbonationer transporteres via grundvandet til søer, floder og i sidste ende oceanerne.

Plankton og andre organismer udnytter disse ioner til dannelsen af CaCO<sub>3</sub>, der bundfældes og danner carbonatholdigt sediment, når organismerne dør.

Efter årtusinders spredning når disse sedimenter kontinentalranden, hvor de presses ned af landmasserne. Med stigende tryk og temperatur reagerer CaCO<sub>3</sub> med SiO<sub>2</sub> og omdannes til silikater.

$\text{CO}_2$  drives tilbage i atmosfæren gennem f.eks. de oceaniske højderygge eller mere voldsomt gennem vulkansk aktivitet (se figur 42). Frigivelse af  $\text{CO}_2$  til atmosfæren er derfor i vid udstrækning uafhængig af optagelsesraten i den faste jord.

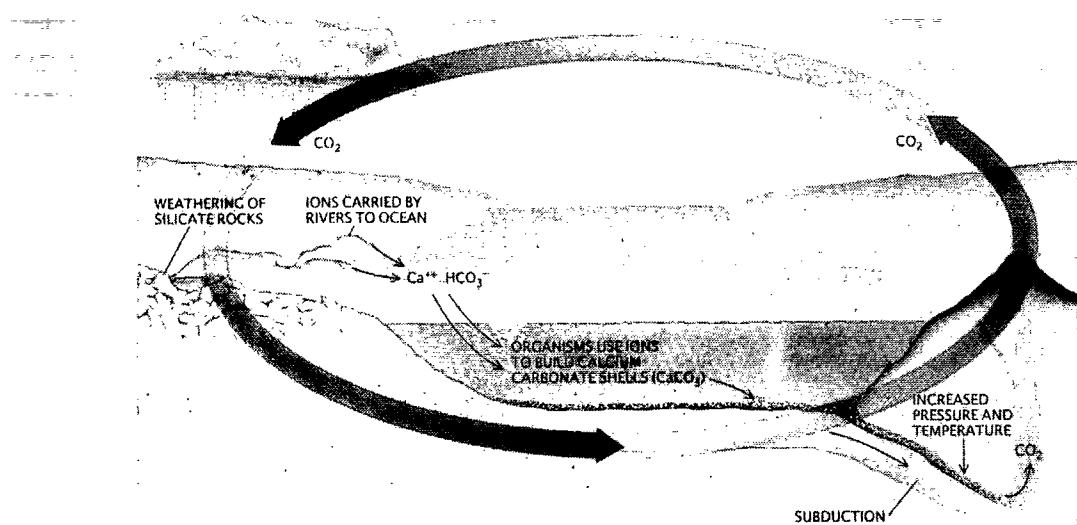


Fig. 42. Den geokemiske carbonat-silikat

cyklus på Jorden.

(Fra Kasting et.al., ref. 2.20)

En sækning af overfladetemperaturen betyder således, at mindre vand fordamper af havene, og som følge heraf vil nedbøren være mindre og forvitningsprocesserne langsommere.  $\text{CO}_2$  vil derved akkumuleres i atmosfæren med deraf følgende drivhus-opvarmning og reetablering af højere overfladetemperatur.

Omvendt reduceres mængden af atmosfærisk  $\text{CO}_2$ , når over-

fladetemperaturen vokser. Derved udgør den geokemiske carbonat-silikat cyklus en negativ feedback-mekanisme, der gennem en betydelig buffer-kapacitet opretholder et biologisk venligt klima.

Det er interessant, at livsvenlige betingelser synes at kræve en aktiv deltagelse fra livsbærende organismer (GAIA-hypotesen). Der er dog grund til at tro, at Jorden ville holde et passende tempereret klima, selv uden biologisk materiale, simpelthen gennem mætning og deraf følgende udfaldning af calcium og bicarbonationer i havene (Kasting et.al., ref. 2.20).

De resterende ca. 20% atmosfærisk  $\text{CO}_2$  udveksles gennem fotosyntiserende planter, der på denne måde bidrager med organisk carbon i sedimentter, når de dør.

Venus har udviklet sig til et varmt drivhus, fordi planeten ikke har været i stand til at fjerne  $\text{CO}_2$  fra atmosfæren. Planeten Merkur har ingen atmosfære, og overfladetemperaturen er udelukkende betinget af Solindstrålingen.

Mars er derimod en frossen planet, fordi den har mistet evnen til at frigive  $\text{CO}_2$  til atmosfæren. Under en primi-

tiv og tættere Marsatmosfære er CO<sub>2</sub> sandsynligvis fjernet fra atmosfæren ved helt tilsvarende forvitringsprocesser som på Jorden.

Mars anses at være for lille til at have gennemgået en pladetektonisk udvikling, og andre processer må derfor have været ansvarlig for, at CO<sub>2</sub> blev frigivet til atmosfæren. Det er muligt, at vulkansk lava gradvist har transporteret carbonat-sedimenter til dybder, hvor tryk og temperatur ville føre til frigivelse af CO<sub>2</sub>.

Computermodeller indikerer, at sådanne processer har været tilstrækkelige for at udveksle CO<sub>2</sub> i op til 10<sup>9</sup> år efter planetens dannelse (Kasting et.al., ref. 2.20).

Mars er således blevet koldere og atmosfæren tyndere, fordi planeten er for lille. Den blev dannet med væsentlig mindre indre varme end Jorden, og planetens relativ store overflade/volume-forhold er ansvarlig for en højere rate af varmetab.

Udvekslingsperioden er sandsynligvis også på Mars af størrelsesordenen 10<sup>5</sup> år, og CO<sub>2</sub>-udvekslingen mellem atmosfæren og den faste jord er f.eks. meget hämmet af polariskappene. Variationer i polariskapenes udstrækning kan også idag give anledning til istidseffekter med

temperaturvariationer på mindst  $\pm 15^{\circ}$  (Fanale og Cannon, ref. 2.10). Mars kan endog befinde sig midt i en istidsperiode og se frem til noget mildere betingelser (Sagan et.al., ref. 2.34).

Det er sandsynligt, at flydende vand har eksisteret på Marsoverfladen i op til  $10^9$  år som følge af en tæt primitiv atmosfære. Derved kan betydelige mængder FeOOH være udfældet i vandigt miljø.

Laboratorieforsøg under svagt oxiderende betingelser viser, at udvaskning af ferrosilikater blandet med smectit-lermineraler foretrækker dannelse af lepidocrocit  $\gamma\text{-FeOOH}$  fremfor goethit  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  er et lavtemperatur dehydrat af lepidocrocit (Fuller og Hargraves, ref. 2.11).

De hyppige terrestriske forvitningsprodukter, goethit og hematit, afspejler Jordatmosfærens højt oxiderede karakter, mens oxidationspotentialet i Marsatmosfæren anses at være tilstrækkelig lille til dannelse af lepidocrocit og maghemit.

I relation til Vikinge Landernes biologiske resultater skal det afslutningsvis nævnes, at de ældste fossile rester af mikroorganismer på Jorden er  $3.5 \cdot 10^9$  år gamle.

Det er trådagtige cyanobakterier, der minder om blågrønne alger, og de anses at repræsentere et relativt højt udviklet mikrobiologisk liv.

Det er derfor sandsynligt, at de første mere simple livsformer er opstået for mere end  $3,5 \cdot 10^9$  år siden. Den palæontologiske tidsregning standser ved de ældste sten, der er ca.  $3,8 \cdot 10^9$  år gamle.

Ved ekstrapolation af evolutionsprocesser er det således muligt, at livets opstæn kan føres ca.  $4 \cdot 10^9$  år tilbage dvs. allerede  $0,6 \cdot 10^9$  år efter Solsystemets dannelse.

Hvis udviklingen på Mars har været helt parallel med Jorden under den første milliard år, så er det sandsynligt, at Mars indeholder fossile rester fra en spædbiologisk evolution.

Det kan heller ikke udelukkes, at der selv i dag findes mikrobiologisk liv på Mars. I ugæstfrie egne af Antarktis er der for få år siden fundet primitive svampe, alger og bakterier i porøse sten, der sikrer nogen beskyttelse mod de ekstreme arktiske betingelser.

REFERENCER.

- 2.1 Allen, Gooding, Jercinovic og Keil:  
Altered basaltic glass: A terrestrial analog  
to the soil of Mars.  
(Icarus, bind 45 (1981), p.347-369)
- 2.2 Arvidson, Binder og Jones:  
The surface og Mars.  
(Sci. Am., bind 238 (marts 1978), p.76-89)
- 2.3 Baird og Clark:  
On the original igneous source of Martian  
fines.  
(Icarus, bind 45 (1981), p.113-123)
- 2.4 Banin, Margulies og Chen:  
Iron-montmorillonite: A spectral analog of  
Martian soil.  
("Proc. Lunar Planet. Sci. Conf." i  
J. Geophys. Res., bind 90, suppl. (1985).  
p.C771-C774)

- 2.5 Berkley:  
Mars weathering analogs: Secondary mineralization in Antarctic basalts.  
(Proc. Lunar Planet. Sci., Bind 12B (1981)  
p. 1481-1492)
- 2.6 Berkley og Drake:  
Weathering of Mars: Antarctic analog studies.  
(Icarus, bind 45 (1981), p. 231-149)
- 2.7 Binder og Jones:  
Spectrophotometric studies of the photometric function, composition and distribution of the surface of Mars.  
(J. Geophys. Res., bind 77 (1972), p. 3005-3020)
- 2.8 Carr:  
The surface of Mars.  
(Yale University Press, New Haven, 1981)
- 2.9 Carr:  
Water on Mars.  
(Nature, bind 326 (marts 1987), p. 30-35)

- 2.10      **Fanale og Cannon:**  
Mars: CO<sub>2</sub> adsorption and capillary condensation on clays - significance for volatile storage and atmospheric history.  
(J. Geophys. Res., bind 84 (1979). p.8404-8414)
- 2.11      **Fuller og Hargraves:**  
Some consequences of a liquid water saturated regolith in early Martian history.  
(Icarus, bind 34 (1978). p.614-621)
- 2.12      **Gooding:**  
Chemical weathering on Mars.  
(Icarus, bind 33 (1978). p.483-513)
- 2.13      **Gooding og Keil:**  
Alteration of glass as a possible source of clay minerals on Mars.  
(Geophys. Res. Lett., bind 5 (1978). p.727-730)
- 2.14      **Hanel, Conrath, Hovis, Kunde, Lowman, Maguire, Pearl, Pirraglia, Prabliakara, Schlachman, Levin, Straat og Burke:**  
Investigation of the Martian environment by infrared spectroscopy on Mariner 9.  
(Icarus, bind 17 (1972). p.423-442)

- 2.15 Hargraves, Collinson, Arvidson og Spitzer:  
The Viking magnetic properties experiment:  
Primary mission results.  
(J. Geophys. Res., bind 82 (1977), p.4547-4558)
- 2.16 Hargraves, Collinson, Arvidson og Cates:  
Viking magnetic properties experiments:  
Extended mission results.  
(J. Geophys. Res., bind 84 (1979), p.8379-8384)
- 2.17 Huguenin:  
Photostimulated oxidation of magnetite:  
1. Kinetics and alteration phase identification.  
2. Mechanism.  
(J. Geophys. Res., bind 78 (1973), p.8481-  
8493 samt p.8495-8506)
- 2.18 Huguenin:  
The formation of goethite and hydrated clay  
minerals on Mars.  
(J. Geophys. Res., bind 79 (1974), p.3895-3905)
- 2.19 Huguenin, Prinn og Maderazzo:  
Mars: Photodesorption from mineral surfaces  
and its effects on atmospheric stability.  
(Icarus, bind 32 (1977), p.270-298)

- 2.20 Kasting, Toon og Pollack:  
How climate evolved on the terrestrial planets.  
(Sci. Am., bind 258 (feb. 1988), p.46-53)
- 2.21 Klein:  
The Viking biological experiments on Mars.  
(Icarus, bind 34 (1978), p.666-674)
- 2.22 McElroy, Kong og Yung:  
Photochemistry and evolution of Mars' atmosphere: A Viking perspective.  
(J. Geophys. Res., bind 82 (1977), p.4379-4388)
- 2.23 MacKenzie og Rogers:  
Thermal and Mössbauer studies of iron-containing hydrous silikates.  
(Thermochim. Acta, bind 18 (1977), p.177-196)
- 2.24 Morris og Anders:  
Chemical composition of Mars.  
(Geochim. Cosmochim. Acta, bind 43 (1979),  
p. 1601-1610)

- 2.25 Morris og Lauer:  
Stability of goethit ( $\alpha$ -FeOOH) and lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) to dehydration by UV-radiation: Implications for their occurrence on the Martian surface.  
(J. Geophys. Res., bind 86 (1981), p.10893-10899)
- 2.26 Moskowitz og Hargraves:  
Magnetic changes accompanying the thermal decomposition of nontronite (in air) and its relevance to Martian mineralogy.  
(J. Geophys. Res., bind 87 (1982), p.10115-10128)
- 2.27 Mutch, Arvidson, Head, Jones og Saunders:  
The geology of Mars.  
(Princeton University Press, New Jersey, 1976)
- 2.28 O'Connor:  
Mineral stability at the Martian surface.  
(J. Geophys. Res., bind 73 (1968), p.5301-5311)

- 2.29      **Oró (ed.):**  
              The Viking mission and the question of life  
              on Mars.  
              (J. Mol. Evol., bind 14 (1979), no.1-3,  
              special Mars issue)
- 2.30      **Oyama, Berdahl, Woeller og Lehwalt:**  
              The chemical activities of the Viking biology  
              experiments and the arguments for the presence  
              of superoxides, peroxides,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , and the  
              carbon suboxide polymer in the Martian soil.  
              (Life Sci. Space Res., bind 16 (1978), p.3-8)
- 2.31      **Owen, Biemann, Rushneck, Biller, Howarth og  
              Lafleur:**  
              The composition of the atmosphere at the sur-  
              face of Mars.  
              (J. Geophys. Res., bind 82 (1977). p.4635-4639)
- 2.32      **Pollack:**  
              Climatic change on the terrestrial planets.  
              (Icarus, bind 37 (1979). p.479-553)

- 2.33 Sagan:  
Reducing greenhouses and the temperature  
history of Earth and Mars.  
(Nature, bind 269 (sep. 1977), p.224-226)
- 2.34 Sagan, Toon, Gierasch:  
Climatic change on Mars.  
(Science, bind 181 (1973), p.1045-1049)
- 2.35 Salisbury og Hunt:  
Compositional implications of the spectral  
behaviour of the Martian surface.  
(Nature, bind 222 (april 1969), p.132-136)
- 2.36 Singer, McCord, Clark, Adams og Huguenin:  
Mars surface composition from reflectance  
spectroscopy: A summary.  
(J. Geophys. Res., bind 84 (1979), p.8415-8426)
- 2.37 Snyder:  
The planet Mars as seen at the end of the  
Viking mission.  
(J. Geophys. Res., bind 84 (1979), p.8487-8519)

- 2.38 Toon, Pollack og Sagan:  
Physical properties of the particles composing  
the Martian dust storm of 1971-1972.  
(Icarus, bind 30 (1977). p.663-696)
- 2.39 Toon, Pollack, Ward, Burns og Bilski:  
The astronomical theory of the climatic  
change on Mars.  
(Icarus, bind 44 (1980). p.552-607)
- 2.40 Toulmin, Baird, Clark, Keil, Rose, Christian,  
Evans og Kelliher:  
Geochemical and mineralogical interpretation  
of the Viking inorganic chemical results.  
(J. Geophys. Res., Bind 82 (1977). p.4625-4634)
- 2.41 Weldon, Thomas, Boslough og Ahrens:  
Shock-induced color changes in nontronite:  
Implications for the Martian fines.  
(J. Geophys. Res., bind 87 (1982). p.10102-  
10114)

### KAP. 3. SAMMENFATNING OG PROBLEMFORMULERING.

Trods Vikinge-Missionerne og mere end 10 års data-bearbejdning er der stadig stor usikkerhed om Mars-overfladens petrologi, mineralogi og geokemi. Mange spørgsmål er stadig ubesvarede og endnu flere er kommet til.

Marsoverfladens karakteristiske røde farve indikerer en højt oxideret tilstand og tilstedeværelse af ferrioxider. Det fintkornede løse overflademateriale synes at indeholde ca. 5% stærkt magnetisk materiale, der sandsynligvis er maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hargraves et.al., ref. 2.15).

Maghemit spiller tilsyneladende også en central rolle i Marsoverfladens kemiske reaktivitet (Oyama og Berdahl, ref. Orø 2.29).

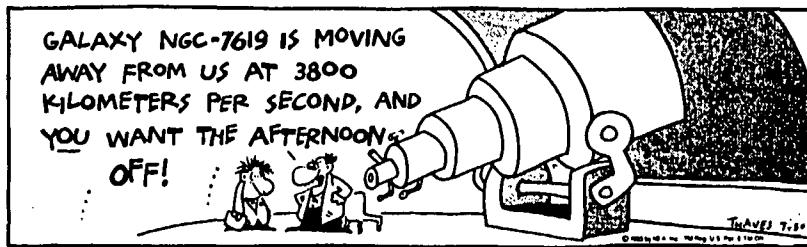
Opgaven vil koncentrere sig om følgende 2 helt overordnede problemer:

- A) *Hvordan er jern på Marsoverfladen blevet oxideret i betydelige mængder?*
- B) *Hvordan er maghemit, der antages at redgøre for Marsjordens stærkt magnetiske karakter, dannet?*

Gennem simulerings-eksperimenter og undersøgelser af analogt Mars-materiale kan disse spørgsmål antageligt afdækkes.

Denne opgave vil koncentrere sig om 3 sådanne undersøgelser på et indledende stadie. Det drejer sig om henholdsvis fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$  i vandigt, oxygenfrit miljø, undersøgelser af palagoniter - et forvitningsprodukt af basaltisk glas - samt undersøgelser af magnetisk røde tropejorde.

Undersøgelserne er overvejende foretaget med Mössbauer-spektroskopi, der er et velegnet redskab til bl.a. mineralogiske studier af jern-forbindelser.



Fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$  (aq):

Meget tyder på, at der i Mars tidlige historie har eksisteret store mængder flydende vand på Marsoverfladen (Carr, ref. 2.8).

På grund af et meget lille  $\text{O}_2^-$  og dermed  $\text{O}_3$ -partialtryk i Marsatmosfæren, når en betydelig del af den solare UV-stråling ned på overfladen.

Lepidocrocit  $\gamma\text{-FeOOH}$  er foreslægt dannet ved fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$  i oxygenfri vandigt miljø (Braterman et.al., ref. 4.3). Ved forsiktig dehydrering omdannes lepidocrocit til maghemit.

Det skal derfor undersøges, om lepidocrocit er et systematisk dannelsesprodukt ved fotooxidation af  $\text{Fe}^{2+}$  (aq) i  $\text{CO}_2$ -atmosfære, og i bekræftende fald tilige undersøge dannelsesproduktet efter forsiktig termisk dehydrering.

Dette er en mulig mekanisme, der gennem dannelsen af maghemit kan redegøre for Marsjordens stærkt magnetiske karakter.

Islandske Palagoniter:

Det meget fintkornede overflademateriale synes at være domineret af Fe-holdige lermineraler af smectit-typen (især nontronit) (Toulmin et.al., ref.2.40), og maghemit anses at være et metastabilt lavtemperatur forvitningsprodukt af nontronit under neutrale til svagt oksiderende betingelser (MacKenzie og Rogers, ref. 2.23).

Endvidere anses Marsoverfladen at indeholde betydelige mængder H<sub>2</sub>O som permafrost, grundis og grundvand (Carr, ref. 2.8).

Ved subglacial og suboceanisk vulkansk aktivitet på Jorden dannes en basaltisk glas, sideromelan. Hydrotermisk forvitring af denne glas danner et palagonitisk materiale, der antageligt består af dårligt krystalliserede mineraler af smectit- og serpentin-gruppen (Allen et.al., ref. 2.1).

Dette anses at være en overbevisende petrogenisk model for dannelsen af det fintkornede løse overflademateriale på Mars.

Undersøgelser af Islandske palagoniter skal derfor klarlægge, om der eksisterer en systematisk relation mellem palagonitisk materiale og smectit-lermineralet nontronit.

*Endvidere undersøges, om den palagonittiske model kan  
redegøre for den betydelige oxidation af jern på Mars-  
overfladen.*

**Umiddelbart i forlængelse heraf, vil det være af stor  
interesse at undersøge, om der dannes maghemit ved en  
termisk nedbrydning af palagonitisk materiale. Det er  
dog ikke indeholdt i denne opgave.**

Den røde tropejord:

Maghemit dannes også ved topotaktiske reaktioner af magnetit  $Fe_3O_4$ , foruden via lepidocrocit.

Mørke områder af Marsoverfladen synes at være righoldig på primær basalt af umættede silikater som oliviner, orto- og clinopyroxener. På Jorden er magnetit almindelig udbredt i primær basalt, der med indhold af  $TiO_2$  vil føre til dannelse af titanomagnetit.

Fotostimuleret oxidation af magnetit er bl.a. foreslået et være en mulig faststof-proces for dannelse maghemit (Huguenin, ref. 2.17). Marsjorden ved Vikinge-Landerne er fundet at indeholde knap 1%  $TiO_2$ , der således kan indgå i kontinuerte faststofopløsninger i såvel magnetit og maghemit.

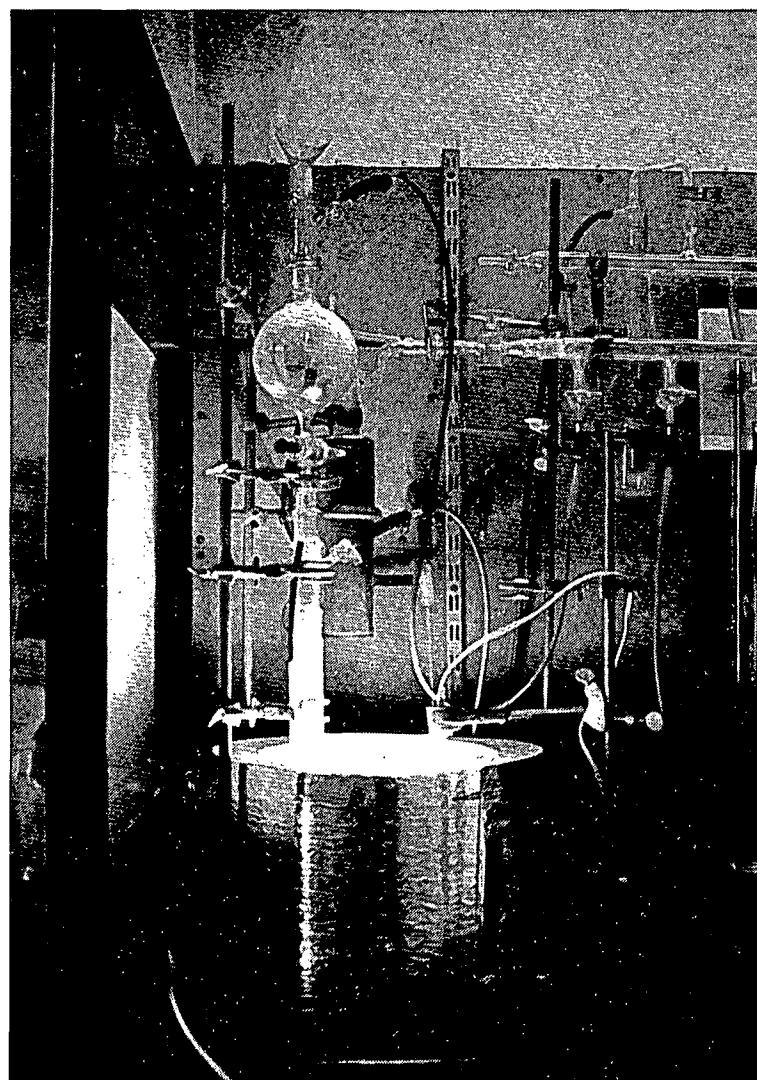
Terrestrisk rød tropejord kan forekomme meget magnetisk, og det tillægges spormængder af magnetit eller maghemit, ofte Ti-substitueret. På grund af jordenes relativt store indhold af Fe-oxider i en højt oxideret tilstand udgør de en oplagt analog til den stærkt magnetiske Marsjord.

**En systematisk undersøgelse af røde tropejorde skal derfor fastlægge mineralogien af magnetiske Fe-oxider i relation til Vikinge-Landernes magnetiske resultater.**

Dertil vil det også være nødvendigt at undersøge tropejordenes magnetiske egenskaber i relation til den kemiske sammensætning af evt. Ti-substituerede Fe-oxider, især spinel-oxiderne, titanomagnetit og -maghemit. Det er imidlertid ikke indeholdt i denne opgave.

En besvarelse af disse spørgsmål kan føre et stort skridt nærmere til en forståelse af overflademineralogen, og dermed planetens petrologiske udvikling, men de afgørende skridt opnås først, når prøver af Marsjorden kan analyseres i laboratorier på Jorden.

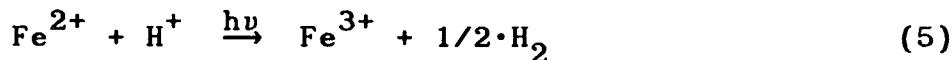
**LABORATORIE-SIMULERING OG MARS-ANALOGER  
UNDERSØGT VED MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI.**



**DEL 2. EKSPERIMENTELT OG RESULTATER.**

## KAP. 4. FOTOSTIMULERET OXIDATION AF $\text{Fe}^{2+}$ (aq).

En række fotokemiske reaktioner involverer ladningstransport fra en ion til en anden, eller fra en ion til opløsningsmidlet. Det gælder bl.a.  $\text{Fe}^{2+}$  i vandig opløsning, der via eksiterede tilstande oxideres til  $\text{Fe}^{3+}$  ved reaktioner af typen:



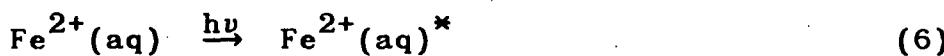
$\text{Fe}^{2+}$  (aq) har maksimalabsorption ved 253,7 nm, svarende til energien 472 kJ/mol, og med en kvantoeffekt, der almindeligvis vil være mindre end 0,1 (Wayne, ref. 4.16).

Reaktionsmekanismen er et komplex system, der involverer krydsreaktioner og baglænsreaktioner.

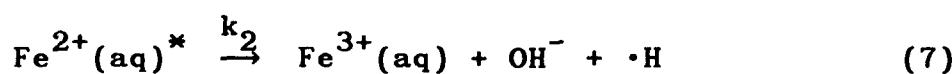
Den er undersøgt og forstået i detaljer ved lav pH, men fra  $\text{pH} \approx 2-3$  falder opløseligheden af  $\text{Fe}^{3+}$  dramatisk, hvilket vanskeliggør fotokemiske målinger (Jortner og Stein, ref. 4.11).

Når  $\text{Fe}^{2+}$  opløses i vand dannes komplekset  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  - i det følgende skrevet  $\text{Fe}^{2+}$  (aq). Her er elektronpar i vandets oxygen bundet til den positivt ladede ferroion.

Ved lav pH i oxygenfrit miljø fører den primære fotokemiske proces til binding af elektronen i en eksiteret tilstand:

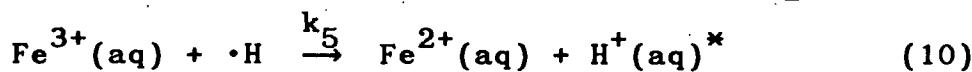
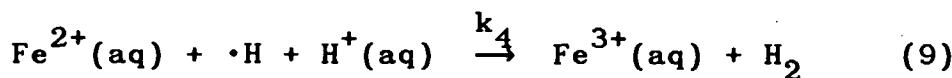


Den fotoaktiverede  $\text{Fe}^{2+}$ -ion vil enten oxideres under hydrogendiffusjon eller deaktivieres:



hvor  $k_2$  og  $k_3$  er ligevægtskonstanter.

Reaktionerne (7) og (8) vil afhænge af bl.a.  $\text{Fe}^{3+}$ -,  $\text{Fe}^{2+}$ - og  $\text{H}^+$ -koncentrationen i opløsningen, hvor hydrogenradikaler virker både som oxidations- og reduktionsagent:



Oxidationsprocessen (9) dominerer i surt miljø under dannelse af frit hydrogen.

Dannelsesraten af  $\text{Fe}^{3+}$  kan derved udtrykkes:

$$\frac{d[\text{Fe}^{3+}]}{dt} = \frac{2k_2 I_a}{(k_2 + k_3)(1 + k_5[\text{Fe}^{3+}]/k_4[\text{Fe}^{2+}])} \quad (11)$$

hvor  $I_a$  er lysintensiteten absorberet af  $\text{Fe}^{2+}$  (reaktion 6),  
og  $k_2 - k_5$  reaktionernes ligevægtskonstanter.

I surt miljø kan ledet  $k_5[\text{Fe}^{3+}]/k_4[\text{Fe}^{2+}]$  negligeres, og  
dannelsesraten er således bestemt af reaktionerne (6)-(8).

Imidlertid er  $\text{Fe}^{3+}$ -koncentrationen ansvarlig for en filter-  
effekt, og dermed en aftagende  $\text{Fe}^{3+}$ -dannelsesrate med vok-  
sende  $\text{Fe}^{3+}$ -koncentration.

Under betingelser med total lysabsorption kan det  $\text{Fe}^{2+}$ -  
absorberende intensitetsbidrag udtrykkes ved:

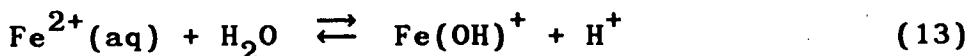
$$I_a = \frac{I_0}{1 + \epsilon_{(\text{Fe}^{3+})} [\text{Fe}^{3+}] / \epsilon_{(\text{Fe}^{2+})} [\text{Fe}^{2+}]} \quad (12)$$

hvor  $\epsilon$  er de molære ekstinktionskoefficienter og  $I_0$  er den  
totale lysintensitet.

Fotooxidationsraten er derimod fundet at være uafhængig af  
 $\text{Fe}^{2+}$ -begyndelseskonzentrationen op til ca. 0,1 M, ligesom  
begyndelseskvantoeffekten kan anses at være uafhængig af  
lysintensiteten (Jortner og Stein, ref. 4.11).

Nyere eksperimentelle resultater tyder på, at den hydroly-  
serede ferroion  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$  - ofte skrevet som  $\text{Fe}(\text{OH})^+$   
- indtager en dominerende plads ved fotokemisk oxidation af  
 $\text{Fe}^{2+}$  under nær neutrale til alkaliske betingelser.

$\text{Fe}^{2+}$  hydrolyseres reversibelt med  $\text{pK}_a = 9.5$  i rent vand (i havvand er  $\text{pK}_a$  skønnet til ca. 10):



Det sker i langt mindre udstrækning end  $\text{Fe}^{3+}$ , og effekten har kun betydning mellem neutral til alkalisk pH. F.eks. er kun ca. 1% af  $\text{Fe}^{2+}$  hydrolyseret som  $\text{Fe(OH)}^+$  i rent vand ved  $\text{pH} = 7.5$  (og i havvand kun en kvart pct.) (Braterman og Cairns-Smith, ref. 4.2).

Men  $\text{Fe(OH)}^+$  absorberer UV-lys langt over 300 nm og ind i det synlige område til nær ved 500 nm. Fotokemisk oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$  tyder således på en fundamental ændring af mekanismen fra sur til alkalisk pH.

De store kanalsystemer på overfladen af Mars vidner om, at der har eksisteret flydende vand på overfladen i betydelig mængde i planetens tidlige historie.

I en relativ tynd og næsten oxygenfri Marsatmosfære vil en stor UV-flux fra Solen nå overfladen, hvor fotokemisk oxidation af  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  må have været en sandsynlig kilde til dannelse af ferrioxider på Mars.

En helt tilsvarende mekanisme er foreslået at være ansvarlig for dannelse af de såkaldte Banded Iron Formations (BIF) på Jorden (Cairns-Smith, ref. 4.5).

#### 4.1

#### BANDED IRON FORMATION.

Banded iron formations er udbredt over store dele af Jorden, og de er skønnet at indeholde  $10^{14}$  (muligvis  $10^{15}$ ) tons Fe, hvilket svarer til mere end 90% af Jordens kendte jernforekomster (James og Sims, ref. 4.10).

De består af vekslende Fe-rige og relativ Fe-fattige sedimentære lag, der er karakteriseret ved at være stærkt metamorfoseret og have et stort total Fe-indhold ( $\geq 15\%$ ).

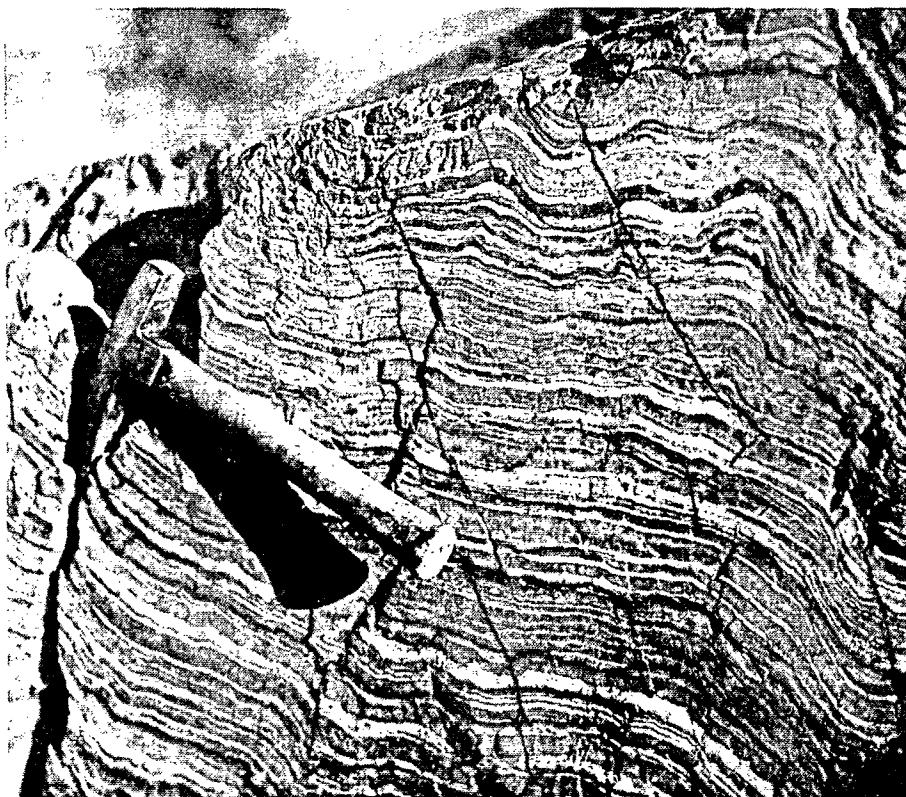


Fig. 43. Banded iron formation fra Michigan.  
(fra James og Sims, ref. 4.10)

Lagtykkelsen varierer typisk mellem 0,5 - 3 cm og reflekterer således sammensætningsforskelle mellem carbonat-/silikat-holdige lag (typisk 25-30% Fe) og oxidlag (typisk 30-35% Fe). Lagene er almindeligvis domineret af siderit, siderit + Fe-silikater, Fe-silikater, magnetit + Fe-silikater, magnetit, magnetit + hematit eller hematit.

Indholdet af Al er ofte mindre end 1%, og alkalinemetaller kan helt være fraværende.

Lagene ses ofte at være opdelt i en mikrolag struktur (<1 mm), der er udpræget sammenhængende. Ubrudte mikrolag er således fundet at strække sig over mere end 300 km (Cloud, ref. James og Sims, 4.10).

Gennem udvaskning tilføres oceanerne en betydelig mængde  $\text{Fe}^{2+}$ -ioner. Ved oxidation udfældes ferrioxider, der bundfældes i sedimentære lag. Banded iron formation tyder derfor på dannelse ved oxidation og udfeldning i svagt oxiderende miljø, og lagstrukturen synes at indikere cykliske variationer i oceanernes oxidationsforhold.

Banded iron formation er dannet under Jordens prækambianske periode, der strækker sig indtil  $0,6 \cdot 10^9$  år siden. Denne geologiske periode er den længste, men også den mindst dokumenterede. Dannelsen af banded iron formation

kulminerede for mellem  $(1,9-2,5) \cdot 10^9$  år siden, hvor de blev afløst af de såkaldte Red Beds, der er højt oxiderede sedimentære silikater.

Dette tidsrum karakteriserer samtidig overgangen mellem neutral (måske svagt reducerende) til svagt oxiderende atmosfære, og banded iron formations findes sjældent yngre end ca.  $2 \cdot 10^9$  år.

På dette tidspunkt anslås atmosfærisk oxygen at udgøre ca. 1% af det nuværende niveau, voksende til ca. 25% ved slutningen af Prækambrium.

De ældste fossile rester af mikrobiologisk liv er lidt ældre end  $3,5 \cdot 10^9$  år, og på det tidspunkt var stort set al oxygen bundet i carbonat- og silikatsten som vand (Garrels et.al., ref. James og Sims, 4.10).

Livets opståen og tidlige udvikling skete således i et anaerobt miljø, der først ved afslutningen af Prækambrium, hvor oxygenniveauet havde udviklet sig til nutidige forhold, fulgte en eksplosiv biologisk evolution og udbredelse.

Forandringer i bakteriers og blågrønne algers metaboliske kapabilitet tyder også på evolution under ændrede oxidationspotentiale de første ca.  $3 \cdot 10^9$  år, mens mere komplexe

alger, svampe, dyr og planter, der udvikledes efter afslutningen af Prækambrium, udviser næsten uændrede metabolisk kapabilitet (Margulis et.al., ref. 4.12).

Oxygen dannes i dag næsten udelukkende af fotosyntiserende planter, og den prækambrianske udvikling af en oxygenholdig atmosfære, må derfor skyldes en anden mekanisme. Den tidlige oxygenudvikling anses at skyldes enten fotosyntiserende mikroorganismer eller fotodissociation af atmosfærisk  $H_2O$ -damp.

Fotosyntiserende cyanobakterier, der er meget tilsvarende blågrønne alger, udbredte sig for mellem  $(2-4) \cdot 10^9$  år siden, og beregninger viser, at disse (og senere blågrønne alger og planter) udmærket kan gøre rede for atmosfæriske oxygenudvikling (Schopf, ref. 4.14).

Periodiciteten i banded iron formations synes derved at skyldes cykliske ændringer i fotosyntiserende populationer og/eller udvaskningsraten af  $Fe^{2+}$ -ioner (Cloud, ref. James og Sims, 4.10).

Imidlertid er den ældste banded iron formation, Isua Iron Formation fra Vestgrønland, dannet for  $3.8 \cdot 10^9$  år siden. Det synes derfor tvivlsomt, at fotosyntiserende mikroorganismer har været tilstrækkelig hyppige til indirekte oxidation af  $Fe^{2+}$ -ioner i oceanerne (Towe, ref. 4.15).

Fotodissociation af  $H_2O$  frigiver  $O_2$  og  $H_2$ . I dag er det kun ca. 10% af fotodissocieret  $H_2$ , der undslipper atmosfæren, da størstedelen rekombinerer til  $H_2O$ .

Dette gælder ikke kun i en oxiderende terrestrisk atmosfære, men også mindre oxiderende atmosfærer på Mars og Venus, og således også i den tidlige Jord-atmosfære (Margulis et.al., ref. 4.12).

Oxidation af  $Fe^{2+}(aq)$  (men også  $H_2S$ , CO og evt.  $NH_3$ ) kan have udgjort en effektiv oxygen-binder og derved stabilitet et ekstremt lavt oxygenniveau i atmosfæren over en lang periode (Schopf, ref. 4.14).

Det kan således synes, at banded iron formation overvejende er et resultat af fotodissociation, mens de senere red beds overvejende skyldes fotosyntese.

Begge mekanismer involverer oxygen som den direkte oxidationsagent, hvor hydrosfærisk  $O_2$ -partialtryk har været voksende fra  $10^{-13}$  til  $10^{-3}$  atm i denne periode (Towe, ref. 4.15).

Alternativt har Cairns-Smith foreslået fotostimuleret oxidation at være den ansvarlige mekanisme for dannelse af banded iron formations (Cairns-Smith, ref. 4.5).

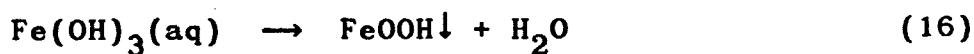
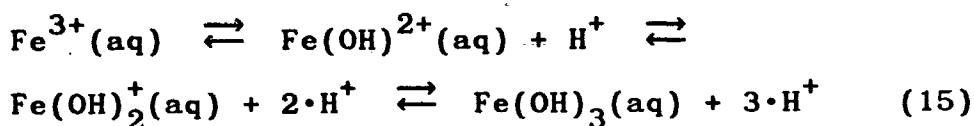
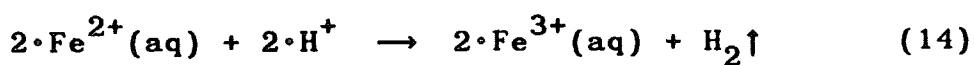
Jordens overfladetemperatur anses at have været tilsvarende nuværende forhold for ca.  $2 \cdot 10^9$  år siden, trods en ca. 10% lyssvagere Sol. Det skyldes en langt større drivhuseffekt med ca. 30 gange større  $\text{CO}_2$ -partialtryk (Owen et.al., ref. 4.13).

Solens spektralfordeling har imidlertid også været under stadig forandring. Solen producerer i dag ca. 12 gange så meget energi mellem 300-450 nm end <300 nm.

UV-fluxen antages at have været ca. 3 gange større for ca.  $2 \cdot 10^9$  år siden, hvor atmosfærisk oxygen (og dermed ozon) var forsvindende. De prækambrianske oceaner har derfor været utsat for en meget høj UV-flux (Canuto et.al., ref. 4.6).

UV-fotoner er således en realistisk oxidationsagent af  $\text{Fe}^{2+}$  i de øvre oceanlag.

Oceanerne anses ydermere at have haft  $\text{pH} \approx 6,5-8,0$  for ca.  $2 \cdot 10^9$  år siden, og ved laboratoriesimulering er  $\text{FeOOH}$  fundet at dannes ved fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ . Mekanismen er karakteriseret ved fotooxidation under frigivelse af  $\text{H}_2$  (reaktion 14), efterfulgt af hydrolyse, der involverer et pH-skift (reaktion 15), og udfældning under frigivelse af  $\text{H}_2\text{O}$  (reaktion 16) (Braterman et.al., ref. 4.3):



Processen ses at forskyde mod lavere pH. og Braterman et. al.'s eksperiment var netop designet til at bestemme udviklingen i hydrogenion-koncentrationen.

På baggrund af elektronmikroskopi er udfældningsproduktet foreslægt at være lepidocrocit  $\gamma$ -FeOOH (Braterman et.al., ref. 4.3).

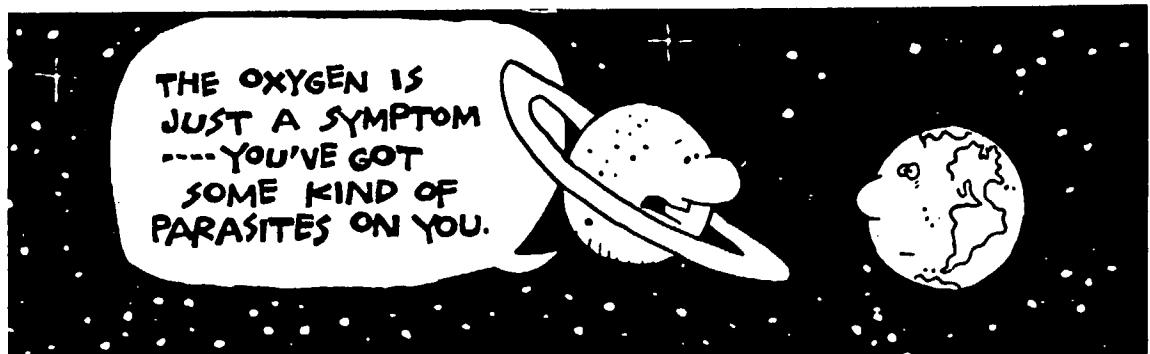
Ved forsiktig dehydrering omdannes  $\gamma$ -FeOOH til det ferromagnetiske maghemit  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dette kunne muligvis forklare tilstedeværelsen af  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> på Marsoverfladen.

Braterman et.al.'s resultat viste en kvantoeffekt mellem 0,01-0,05. Fotoudfældningsraten er således skønnet mellem 50-250 mg/cm<sup>2</sup> pr. år ved polerne til 150-750 mg/cm<sup>2</sup> pr. år i troperne, baseret på den nuværende Soludstråling og indeholdende op til 50% tab ved spredning og absorption fra skyer m.v..

Det kan sammenholdes med den anslæde årlige aflejring i f.eks. Hamersley Banded Iron Formation fra Australien ( $2.5 \cdot 10^9$  år gammel) på  $9-43 \text{ mg/cm}^2$  pr. år (Braterman et. al., ref. 4.3).

Det er yderligere skønnet, at  $10^{-4} \text{ M Fe}^{2+}$  i de øverste 100 m af oceanerne ville udfældes som FeOOH i løbet af 1-6 måneder med solskin, og såvel regionale som periodiske forskelle i udfældningsraten menes således at være bestemt af udvaskningsraten af  $\text{Fe}^{2+}$  (Braterman et.al., ref. 4.3).

Den voksende oxygenudvikling, som følge af fotosyntese efter ca.  $2 \cdot 10^9$  år siden, har ved dannelse af ozonlag forhindret yderligere massiv fotoudfældning og derved dannelse af banded iron formation.



#### 4.2

#### EKSPERIMENTEL FOTOKEMI.

Til Mars-simulering af fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  i oxygenfrit miljø blev indledningsvis anvendt 0,05 M  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  i kogt ionbyttet vand. Opløsningen var placeret i en pyrexskål med omrører, og overfladen blev belyst med en højtryks Hg-lampe i ca. 15 cm afstand. Adskilt herfra var placeret en tilsvarende opløsning som blindforsøg.

Hele opstillingen var indsluttet i en glovebox med  $\text{N}_2$ -atmosfære. Efter 2-3 døgns belysning blev både lys- og mørkeprøve filtreret, vasket og tørret i gloveboxen. Forsøg blev gennemført såvel uden som med forskellige pufferopløsninger.

Trods en stor kemisk indsats med at fjerne  $\text{Fe}^{3+}$ -urenheder fra udgangsstoffet viste mørkeprøven konsekvent en bemærkelsesværdig stor mængde udfældningsprodukt. Mængden i lysprøven var imidlertid typisk en faktor 10 større, hvilket indikerede en fotostimuleret effekt.

Udfældningsproduktet var et meget fintdelt gult stof, og Mössbauerspektroskopi viste et meget dårligt krystalliseret (amorf?) jernoxid, der tydede på dannelse under relativ højt oxidationspotentiale.

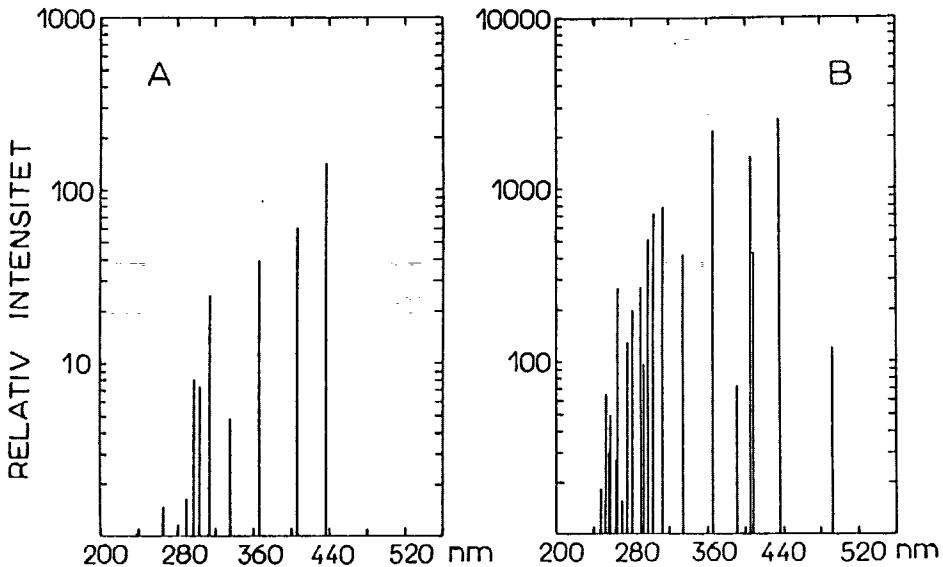
Det næste skridt ville derfor være at rense N<sub>2</sub>-tilledningen for oxygen, men en spektralfotometrisk analyse af den anvendte Hg-lampe viste overraskende en ekstrem lav intensitet i området <270 nm, hvor Fe<sup>2+</sup>-opløsningen absorberer (se figur 44A).

Med en spejlmonokromator (Zeiss Jena SPM2) og lyspletgalvanometer blev derfor optaget den spektrale fordeling af en række højtryks Hg-lamper (Phillips HPL-N-80W). Der blev anvendt en CsSb(kvarts)-fotomultiplikator (type M12 FQS 35), der er opgivet med en linær responsfunktion i størstedelen af det undersøgte område (ca. 220-400 nm). Der blev yderligere foretaget kalibrering med en xenon-lampe af kendt spektralfordeling.

Resultatet viste bemærkelsesværdigt store forskelle i både lampernes relative totale intensitet og deres spektralfordeling (se figur 44).

Det er hertil interessant at bemærke, at en ældre, mindre højfjeldsol, der ved samme lejlighed blev undersøgt, viste ca. 20 gange større intensitet i området <300 nm end den kraftigste Phillips-lampe!

Til de videre fotokemiske eksperimenter blev anvendt den i figur 44B repræsenterede Hg-lampe.



**Fig. 44. Spektralfordelingen i 2 af de undersøgte Hg-lamper. Linieintensiteterne er korrigeret for apparatfølsomhed.**

Da der tilsyneladende havde været en ukontrollabel mængde oxygen tilstede i de tidlige forsøg, blev den eksperimentelle opstilling herefter ændret, så den tilgodeså et langt mere overbevisende oxygenfrit miljø (se figur 45).

Endvidere blev der i udgangsopløsningen anvendt ammoniumferrosulfat, der indeholder forsvindende lidt  $\text{Fe}^{3+}$ -ureneder.

I en kvartskolbe (med mellemstykke) blev en 0.07 M  $\text{NaHCO}_3^-$  puffer i 100 ml mættet NaCl-opløsning gennemboblet med  $\text{CO}_2$  i ca. 20 min.

Under  $\text{CO}_2$ -tilledning via mellemstykket blev der påsat en skilletragt med 100 ml 0.03 M  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Skilletragtens hane åbnedes en smule, så  $\text{Fe}^{2+}$ -opløsningen blev gennemboblet med  $\text{CO}_2$  i ca. 20 min. Herefter åbnedes for  $\text{CO}_2$ -tilledning til skilletragtens top, og tilsvarende lukkedes til mellemstykket.

$\text{Fe}^{2+}$ -opløsningen blev dråbevis tilsat kvartskolben under omrøring, hvorefter alle haner lukkedes, omrører blev standset og Hg-lampen, der var placeret mellem 5-15 cm fra kolben, blev tændt.

pH i opløsningen blev beregnet til ca. 6,5.

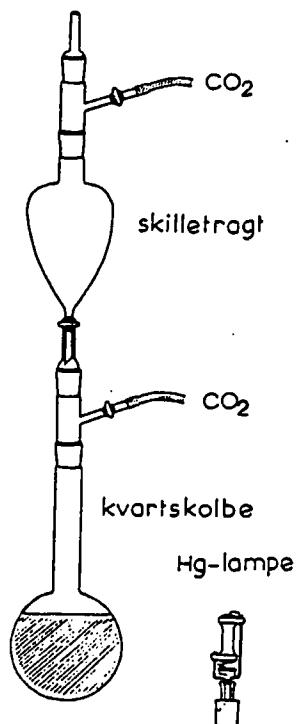


Fig. 45. Skitse af fotokemisk forsøgsopstilling.

Opløsningen blev belyst i ca. 3 døgn, hvorefter udfældningsproduktet blev filtreret, vasket og tørret. Til vaskning anvendtes ionbyttet  $H_2O$  og alkohol, der var gennemboblet med  $CO_2$  i ca. 15 min.

Allerede efter få timers belysning kunne iagttages en svag gulfarvning af opløsningen, der voksede med tiden.

Efter ca. 1 døgn sås tydeligt en større mængde udfældede gule partikler i opløsningen og begyndende tendens til udfældning på kolbens inderside i lysretningen.

Dette udvikledes til en egentlig flagedannelse, og efter ca. 2 døgn begyndte disse flager at ændres til en mere gul-brun farve.

Efter ca. 3 døgns belysning kunne ofte iagttages en sølv-skinnende overflade på flagerne ud imod kolbevæggen, og herefter blev der ikke iagttaget yderligere ændringer i opløsningen.

Hvorvidt dette skyldes, at alle de tilstedevarende  $Fe^{2+}$ -ioner i opløsningen var oxideret eller at flagerne udgjorde et effektivt filter for yderligere fotonindtrængning i absorptionsområdet, kan vurderes ved estimering af det teoretiske kvanteudbytte.

En prøve af udgangsopløsningen blev undersøgt i et Caryspektrometer ved Kem.Lab.1/HCØ. Prøven blev målt i et oxygenfrit system med milliporefilter, og resultatet viste en betydelig absorption fra ca. 270 nm (se figur 46).

Under optagelsen af spektret blev absorbancen ændret fra 1 til 2, og det ses, at langt mindre end 1/100 af lyset mindre end ca. 260 nm undgår absorption. Der kan således regnes med en totalabsorption i absorptionsområdet i det fotokemiske eksperiment, hvor vejlængden er væsentlig større.

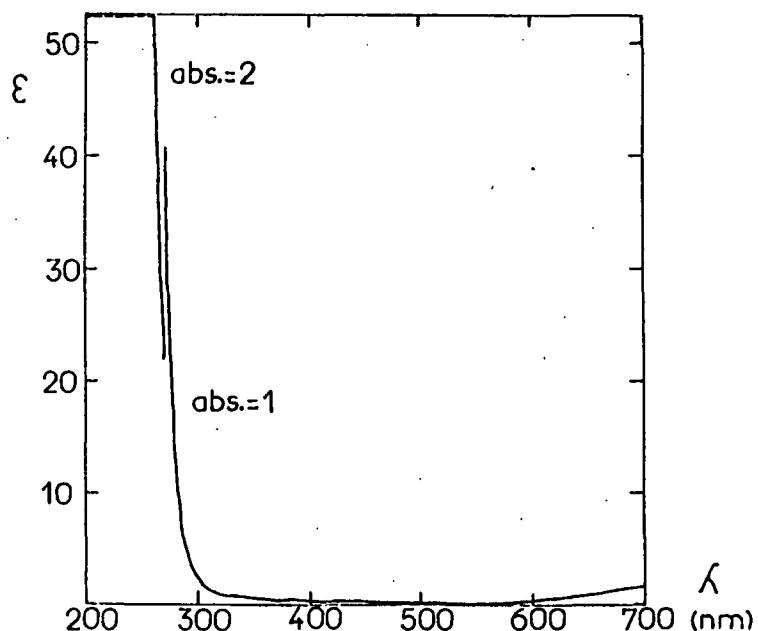


Fig. 46. UV/VIS-spektrum af udgangsopløsningen.

Intensiteten ved 254 nm halveres over en vejlængde på ca. 25 cm i rent vand, og ingen af de øvrige udgangsstoffer

findes at absorbere betydeligt i dette område (International Critical Tables, ref. Becquerel og Rossignol, 4.1). I forbindelse med den spektrale undersøgelse af Hg-lamperne blev reduktionen ved indættelse af kvartskolben i stråle-gangen også målt. Den blev fundet at være <10% (typisk 5%) omkring 254 nm.

Med en opgivet lysstrøm på 3500 lm, en antaget kvanteffekt på 0,05 (ref. Braterman et.al. 4.3) og en transmissions-koefficient på 0 i området omkring 254 nm findes således et kvanteudbytte på ca. 5 mg FeOOH pr. time, svarende til at al  $\text{Fe}^{2+}$  vil være oxideret efter lidt mere end 2 døgn. Dette resultat er i god overensstemmelse med det obserrede, på trods af filtereffekten.

Et forsøg med at undgå flagedannelsen på kolbevæggen blev gjort ved at placere opstillingen i en elliptisk cylinder, der var forret med glat staniol. Kolbe og lampe var placeret i hver sit brændpunkt, hvorved det modtagne lys blev fordelt uover det meste af kolbeoverfladen.

Imidlertid viste den elliptiske cylinder at være konstrueret med alt for små akse-parametre, der betød en uforholds-mæssig stor afsat effekt i opløsningen. Derved steg temperaturen betydeligt, og som følge deraf en forskydning af opløselighedsforholdene med det resultat, at næsten al  $\text{Fe}^{2+}$  fældede ud som  $\text{FeCO}_3$ .

#### 4.3 MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI AF OXIDATIONSPRODUKTET.

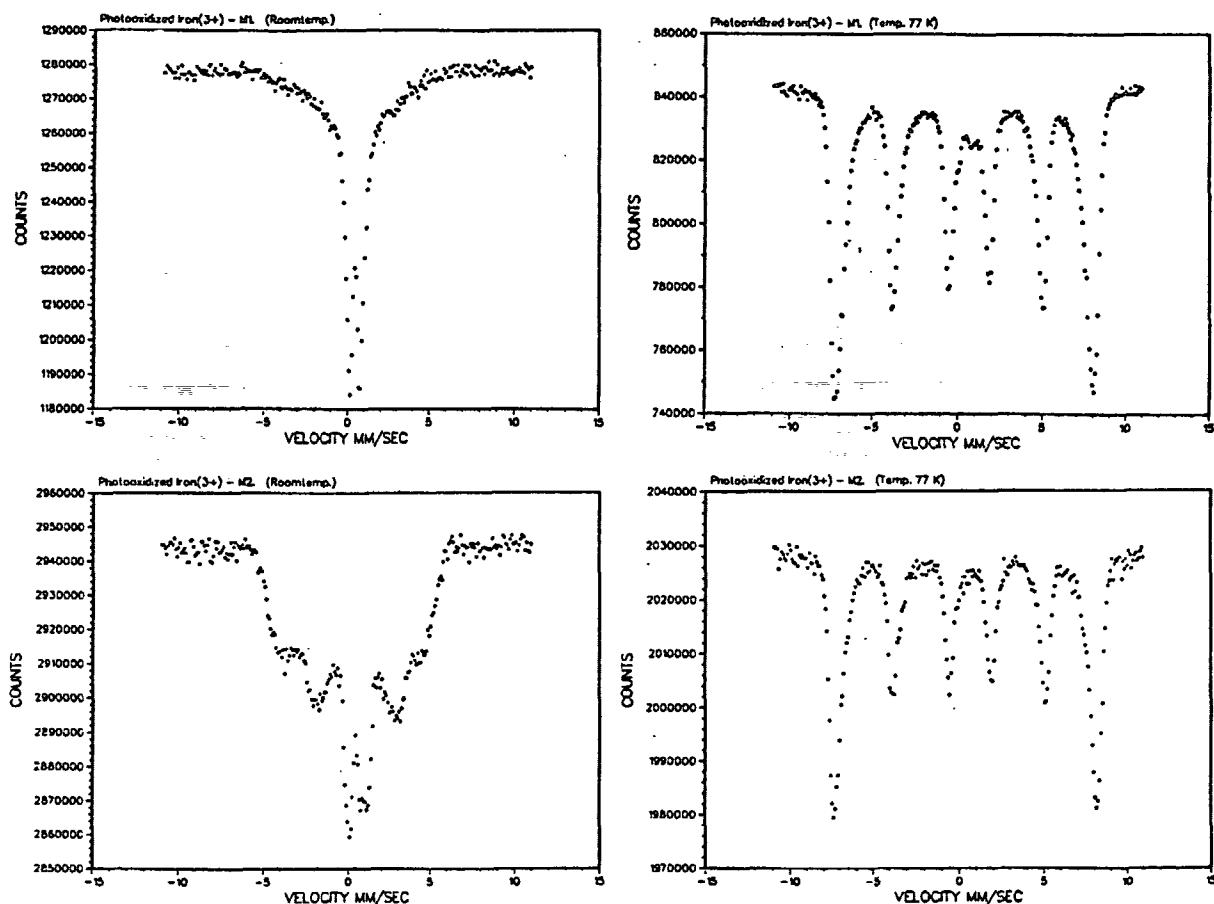
Udfældningsproduktet, dannet ved fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$ (aq), er undersøgt med Mössbauerspektroskopি ved  $300^{\circ}\text{K}$  og ved  $77^{\circ}\text{K}$ .

Figur 47 viser Mössbauerspektre af prøverne M1 og M2 ved stuetemperatur og flydende kvælstofs temperatur. Spektrene repræsenterer superparamagnetiske mikrokristaller med forskellig fordeling af partikelstørrelse.

De 2 Mössbauerspektre af prøverne M1 og M2 ved  $77^{\circ}\text{K}$  er helt økvivalente. Dette har været karakteristisk for alle de fremstillede prøver (incl. de indledende forsøg). og det viser, at udfældningsproduktet er reproducerbart, dog med varierende partikelstørrelser.

Forskellen i partikelstørrelsесfordelingen må tillægges en forskel i fotonintensiteten, idet dette var den eneste kontrollerede variable parameter under forsøgene. M1 svarer således til en afstand mellem Hg-lampe og kvartskolbe på 5 cm, mens M2 svarer til en afstand på 10 cm. En tredje prøve M3 repræsenterer en afstand på 15 cm.

Det kan deraf udledes, at partikelstørrelsen er en voksende funktion med aftagende fotonintensitet indenfor relativ snævre grænser.



**Fig. 47.** Mössbauer-spektre af fotooxiderede ud-fældningsprodukter M1 og M2 ved stue-temperatur og flydende kvælstofs temperatur.

Det er imidlertid overraskende, at spektrene viser magnetisk opsplitning. Ifølge Braterman et.al. (ref. 4.3) er udfældningsproduktet  $\gamma$ -FeOOH, der har en overgangstemperatur  $T_N = 73^{\circ}\text{K}$ , hvorfor Mössbauer-spektre hverken ved  $300^{\circ}\text{K}$  eller  $77^{\circ}\text{K}$  vil være magnetisk opsplittede.

Til sammenligning blev indhentet en prøve af naturligt  $\gamma$ -FeOOH (fra Mineralogisk Museum). Den viste sig dog tillige at indeholde en betydelig mængde superparamagnetisk  $\alpha$ -FeOOH. Mössbauerspektroskopi af denne prøve er foretaget ved  $300^{\circ}\text{K}$  og  $77^{\circ}\text{K}$ .

I figur 48 er sammenstillet Mössbauerparametre af de fotosyntiserede prøver M1-M3 og naturligt  $\alpha$ -FeOOH/ $\gamma$ -FeOOH.

Ved stuetemperatur er Isomerskift  $\delta$  og quadrupolopsplitning  $\Delta$  for den fotosyntiserede prøve M3 forbundet med stor usikkerhed som følge af overlejring af udfældede  $\text{FeCO}_3$ -urenheder.

Temperatur	$300^{\circ}\text{K}$			$77^{\circ}\text{K}$		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	B(T)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	B(T)
<b>Fotooxideret FeOOH</b>						
M1	0.38			0.39	-0.15	47,7
M2	0.36	-0.10	25,4	0.38	-0.11	48,3
M3	0.35	-0.08	28,7	0.36	-0.17	49,3
<b>Naturligt FeOOH</b>						
$\alpha$ -FeOOH	0.38	-0.12	29,1	0.39	-0.13	48,7
$\gamma$ -FeOOH	0.35	0.52	0	0.49	0.54	0

Isomerskift er relativt til Fe-metal.

Fig. 48. Isomerskift  $\delta$ , quadrupolopsplitning  $\Delta$  og magnetisk hyperfinfelt B ved  $300^{\circ}\text{K}$  og  $77^{\circ}\text{K}$  af de fotosyntiserede udfældningsprodukter M1-M3 samt naturligt goethit  $\alpha$ -FeOOH, og lepidocrocit  $\gamma$ -FeOOH.

Endvidere er isomerskift og quadrupolopsplitning stort set ens for superparamagnetisk  $\alpha$ -FeOOH og  $\gamma$ -FeOOH ved stuetemperatur, hvilket gør det vanskeligt at separere disse parametre for den naturlige prøve af  $\gamma$ -FeOOH.

Der er en god overensstemmelse i alle 3 Mössbauerparametre mellem fotosyntiseret FeOOH og naturligt  $\alpha$ -FeOOH, og udfaldningsproduktet kan derfor identificeres som goethit  $\alpha$ -FeOOH.

Det skal dog bemærkes, at isomerskiftet  $\delta$  ved  $77^{\circ}\text{K}$  for fotosyntiseret og naturligt  $\alpha$ -FeOOH afviger lidt fra andre publicerede værdier, men det kan hænge sammen med stoffets superparamagnetiske natur. Goodman (ref. B.8) opgiver således  $\delta(77^{\circ}\text{K}) = 0,48 \text{ mm/s}$  relativt til Fe-metall for  $\alpha$ -FeOOH.

Tilsvarende er det magnetiske hyperfinfelt i  $\alpha$ -FeOOH ved de 2 temperaturer opgivet til henholdsvis  $B(300^{\circ}\text{K}) = 38,4 \text{ T}$  og  $B(77^{\circ}\text{K}) = 50,4 \text{ T}$  (Goodman, ref. B.8). Som følge af kollektive magnetiske eksitationer i de fotosyntiserede mikrokristaller forventes derfor en lille reduktion i hyperfinfeltet ved  $77^{\circ}\text{K}$  og en større reduktion ved  $300^{\circ}\text{K}$ , hvilket er i overensstemmelse med de observerede værdier.

Mössbauerspektre af alle fotosyntiserede prøver viser imidlertid anomalier i linieintensiteterne. Goethit danner normalt nåleformede krystaller, svarende til relative linieintensiteter på 3:2:1:1:2:3. Men ved de fotosyntiserede prøver ses intensitetsforholdene f.eks. ved 77°K at være omrent 3:1:1:1:1:3, hvilket kunne tyde på pladeformede krystaller af goethit.

Den fotosyntiserende krystalvækst kan således vise sig at være et interessant teksturproblem.

Der er yderligere blevet foretaget røntgendiffraktionsanalyse af det fotooxiderede udfældningsprodukt M2 (ved Fys. Lab./HCØ). Resultatet kan også her identificeres som  $\alpha$ -FeOOH (se figur 49).

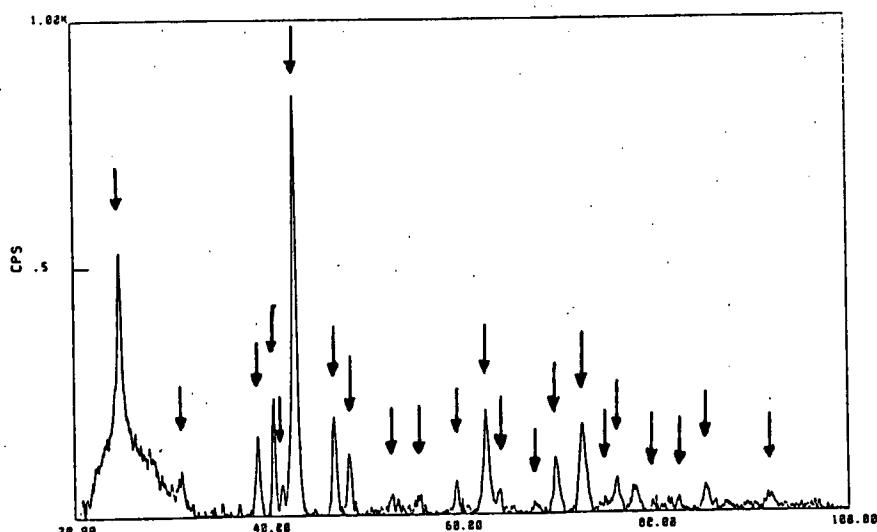


Fig. 49. Røntgendiffraktion af fotooxidert udfældningsprodukt M2. Pilene indikerer identificerede diffraktionslinier fra  $\alpha$ -FeOOH.

#### 4.4

#### KONKLUSION.

Under de givne eksperimentelle betingelser er det fundet, at udfældningsproduktet ved fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$ (aq) er superparamagnetiske mikrokristaller af goethit  $\alpha\text{-FeOOH}$ . Resultatet er fundet ved dels Mössbauerspektroskopi og dels røntgendiffraktion.

Braterman et.al. (ref. 4.3) har foreslægt lepidocrocit  $\gamma\text{-FeOOH}$  at udfælde som følge af fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$ (aq). Denne forskel skyldes antageligt  $\text{CO}_2$ -miljøet, der normalt vil fremme dannelsen af goethit fremfor lepidocrocit.

Ved sammenligning af den nuværende solindstråling på Mars-overfladen (fig. 23) med spektralfordelingen samt opgivne data for den anvendte Hg-lampe findes, at fluxen ved 254 nm stort set er af samme størrelsesorden.

Sammenholdt med  $\text{CO}_2$ -miljøet og  $\text{pH} \approx 6,5$  betyder det, at den eksperimentelle fotokemi er udført under rimelig realistiske Mars-betingelser.

Det synes således sandsynligt, at der ved fotooxidation er dannet betydelige mængder  $\alpha\text{-FeOOH}$  på Mars i perioder med flydende  $\text{H}_2\text{O}$  på overfladen.

Fotokemisk oxidation af  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  synes også at føre til dannelse af superparamagnetiske mikrokristaller, hvor partikelstørrelsen vokser med aftagende lysintensitet. Ved dehydrering omdannes  $\alpha\text{-FeOOH}$  topotaktisk til  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hvilket er en kemisk udvikling, der antageligt må være foregået på Mars.

Ren  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  må antages at være antiferromagnetisk under nuværende Mars-betingelser, og det kan ikke umiddelbart redegøre for resultaterne af Vikinge Missionens magnetiske undersøgelser af den løse overfladejord.

På baggrund af laboratorieundersøgelserne synes det således ikke sandsynligt, at de ca. 5% stærkt magnetiske partikler i Marsjorden er dannet ved fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ .

REFERENCER.

4.1 Becquerel og Rossignol:

Spectral absorption of light and heat by pure inorganic substances and miscellaneous materials (nonmetals).  
(I International Critical Tables, Vol. V (ed. Washburn), London, 1934, p.268-271).

4.2 Braterman og Cairns-Smith:

Iron photoprecipitation and the genesis of the banded iron formations.  
(I Precambrian Iron-Formations (ed. Appel og LaBerge) Theophrastus Publications S.A., Athen, 1987)

4.3 Braterman, Cairns-Smith og Sloper:

Photooxidation of hydrated  $Fe^{2+}$  - significance for banded iron formations.

(Nature, bind 303 (maj 1983), p.163-164)

4.4 Block:

Precambrian evolution.

(Nature, bind 288 (nov. 1980), p.214-215)

- 4.5 Cairns-Smith:  
Precambrian solution photochemistry, inverse segregation, and banded iron formation.  
(Nature, bind 276 (dec. 1978), p.807-808)
- 4.6 Canuto, Levine, Augustsson og Imhoff:  
UV radiation from the young Sun and oxygen and ozone levels in the prebiological palaeoatmosphere.  
(Nature, bind 296 (apr. 1982), p.816-820)
- 4.7 Cloud:  
Atmospheric and hydrospheric evolution on the primitive Earth.  
(Science, bind 160 (maj 1968), p.729-736)
- 4.8 Grotian:  
Graphische darstellung der spektren von atomen und ionen mit ein, zwei und drei valenzelektronen, part 2.  
(Springer Verlag, Berlin, 1928, p.78-81 (quecksilber))
- 4.9 James:  
Sedimentary facies of iron-formation.  
(Econ. Geol., bind 49 (1954), p.235-293)

4.10 James og Sims (ed.):

Precambrian iron-formations of the world.

(Econ. Geol., bind 68 (1973), p.913-1179)

4.11 Jortner og Stein:

The photochemical evolution of hydrogen from aqueous solutions of ferrous ions.

Part I. The reaction mechanism at low pH.

Part II. Effects of changing pH.

(J. Phys. Chem., bind 66 (1962), p.1258-1264 og 1264-1271)

4.12 Margulis, Walker og Rambler:

Reassessment of roles of oxygen and ultraviolet light in precambrian evolution.

(Nature, bind 264 (dec. 1976), p.620-624)

4.13 Owen, Cess og Ramanathan:

Enhanced CO<sub>2</sub> greenhouse to compensate for reduced solar luminosity on early Earth.

(Nature, bind 277 (feb. 1979), p.640-642)

4.14 Schopf:

Precambrian paleobiology - Problems and perspectives.

(Ann. Rev. Earth Planet. Sci., bind 3 (1975), p.213-249)

4.15 Towe:

Early precambrian oxygen: A case against photosynthesis.

(Nature, bind 274 (aug. 1978), p.657-661)

4.16 Wayne:

Photochemistry.

(Butterworth and Co., Ltd., London, 1970)

4.17 Weast (ed.):

Handbook of chemistry and physics.

(CRC Press Inc., Florida, 1981, p.E-277 og p.F-201)

Basaltisk magma, der afkøler og kondenserer under normale betingelser, danner en mørk, ugenemsigtig glas, indeholde små, diskrete korn af bl.a. Fe-oxider.

Hvis afkølingen derimod er meget hurtig, kondenserer størstedelen i en næsten klar glas, kaldet sideromelan.

Det sker ved subglacial eller suboceanisk vulkansk aktivitet, hvor den voldsomme vekselvirkning mellem basaltisk magma og f.eks. smeltevandsfloder under gletchere danner sideromelan-glassen.

Ved typisk få års lavtemperatur hydrotermisk forvitring opstår gradvist en såkaldt palagonitisk skorpe på overfladen af den basaltiske glas.

Skorpen består af et meget fintkornet, leragtigt materiale, og gennem erosion og spredning med vinden kan det palagonitiske materiale fordeles over store områder.

Palagoniter er domineret af dårligt krystalliserede smectittermineraler, der hører til gruppen af fyllosilikater, f.eks. det Fe-holdige nontronit  $Fe_2Al_{0,5}Si_{3,5}O_{10}(OH)_2Ca_{0,25}$  (approx.).

Palagonitdannelsen anses således at være en god petrogenisk analog til dannelsen af det meget fintkornede, løse overflademateriale på Mars.

Fra Vikinge-Landernes magnetiske undersøgelser har Hargraves et.al. vist, at prøver af Marsjorden havde en effektiv susceptibilitet på mindst  $\chi_e \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg}$  for at det fintkornede materiale kunne fastholdes af den svage Vikinge-magnet (Hargraves et.al., ref. 2.15). Heraf er disse prøvers mætningsmagnetisering skønnet at være  $M_s \approx 1-7 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Allen et.al. har ved undersøgelse af palagoniter fundet, at mætningsmagnetiseringen normalt er mindre end  $M_s \approx 0,1 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ , og de fandt, at kun 14 vægt% af palagonitisk materiale havde en magnetisk susceptibilitet på  $\chi \approx 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$  eller mere (Allen et.al., ref. 2.1).

Den palagonitiske model kan således ikke umiddelbart forklare Marsjordens stærkt magnetiske karakter.

MacKenzie og Rogers har ved bl.a. Mössbauerspektroskopi studeret den strukturelle nedbrydning af nontronit ved opvarmning under reducerende, neutral og oxiderende atmosfære (MacKenzie og Rogers, ref. 2.23).

De fandt, at det første produkt under en strukturel nedbrydning af såvel  $\text{Fe}^{3+}$ - som  $\text{Fe}^{2+}$ -holdig nontronit under neutral og oxiderende atmosfære er maghemit  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (se figur 50).

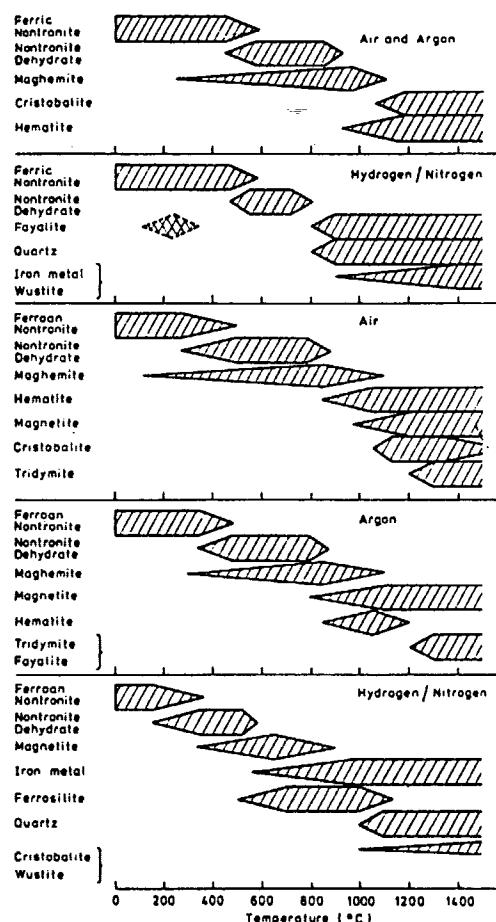


Fig. 50. Den kontinuerte dannelses-serie i en strukturel nedbrydning af nontronit under reducerende, neutral og oxiderende atmosfære.

(Fra MacKenzie og Rogers, ref. 2.23)

Moskowitz og Hargraves har tilsvarende foretaget magnetiske undersøgelser af nontronit under strukturel nedbrydning, og de har vist, at en betydelig mætningsmagnetisering og

effektiv susceptibilitet opnås ved opvarmning af nontronit (Moskowitz og Hargraves, ref. 2.26).

Ved opvarmning til henholdsvis  $700^{\circ}\text{C}$  og  $900^{\circ}\text{C}$  fandt de en mætningsmagnetisering på op imod  $M_s = 4.4 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ , der er tilstrækkelig for dannelsesproduktet at fastholdes af begge Vikinge-magneterne.

En sådan mætningsmagnetisering udelukker hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  med partikelstørrelser  $> 300 \text{ \AA}$ . Men mætningsmagnetiseringen kan være betydelig større - og muligvis overlappe spinel-oxiderne,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  og  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - for mindre partikler af  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Det magnetiske moment i mikrokrySTALLen er af størrelsesordenen  $m\sqrt{N}$ , hvor  $N$  er antallet af magnetiske ioner og  $m$  er ionens magnetiske moment. Da partikelvolumen er direkte proportional med  $N$ , så er magnetiseringen pr. enhedsvolume proportional med  $1/\sqrt{N}$ , der således kan blive ret betydelig for meget små partikler af  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Moskowitz og Hargraves anser ikke MacKenzie og Rogers' resultat for overbevisende. Ifølge Moskowitz og Hargraves er afgørende Mössbauerspektre fra MacKenzie og Rogers' undersøgelser ikke karakteristiske for  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , men tyder mere på meget fintkornet  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . De konkluderer derfor: At present we cannot definitely attribute the magnetic properties of the highly magnetic phase to either  $\alpha$ - or  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI AF PALAGONITER.

Undersøgelser af palagoniter har involveret 3 prøver fra Island (indsamlet af professor Noe-Nygaard/Mineralogisk Institut i 1936).

Palagonitisk materiale dækker omkring 1/8 af Islands areal, og langt det meste anses at være et produkt af vulkansk aktivitet i istidsperioden under Pleistocen (Walker og Blake, ref. 5.2).

De undersøgte palagoniter er ca. 5 cm i linære dimensioner, og deres indre er karakteriseret ved en grå, kornet matrix. Den er dækket af en flere mm tyk sort og skinnende glas, der evt. overgår i en matsort eller grålig tynd porøs skorpe, typisk af 0,1-0,5 mm tykkelse.

Store områder er dækket af en leragtig substans, der antager mørkegrå, lysegrå og mindre udpræget rustrøde farver. Ler tykkelsen varierer meget, typisk mellem 0,1 til 2 mm. Lermaterialet antages at være forvitningsprodukter af den basaltiske glas (palagonitisationsprocessen).

Prøver af lermaterialet i de 3 karakteristiske farver er isoleret under lysmikroskop (benævnes henholdsvis mørk, lys og rød palagonitisk ler).

Endvidere er prøver fra den ydre, sorte glas og fra den indre, grå kornede matrix isoleret ved anvendelse af et tandlægebor under lysmikroskop (prøverne benævnes palagonitisk glas og basaltisk sten).

Isolerede prøver af alle 3 palagoniter er undersøgt ved Mössbauerspektroskopi ved stuetemperatur. Enkelte prøver er tillige undersøgt ved flydende kvælstofs temperatur, men de spektrale forskelle viste sig at være meget små i forhold til stuetemperatur-spektrene.

Mössbauerspektroskopi af de 3 palagoniter viste ingen signifikante forskelle indenfor de respektive sorterings-kategorier. Tilsvarende ses ingen spektrale forskelle mellem mørk og lys palagonitisk ler, mens de strukturelle pladser - i det mindste fordelingen - af  $\text{Fe}^{2+}$  i rødt ler afviger lidt herfra.

Figur 51 viser Mössbauerspektre af henholdsvis basaltisk sten og palagonitisk glas og ler. Alle spektrene ses at indeholde Fe i oxidationstrin +2 og +3 i høj-spin konfigurationer. De relativt brede absorptionslinier indikerer, at både  $\text{Fe}^{2+}$  og  $\text{Fe}^{3+}$  indgår i mindst 2 forskellige strukturelle pladser.

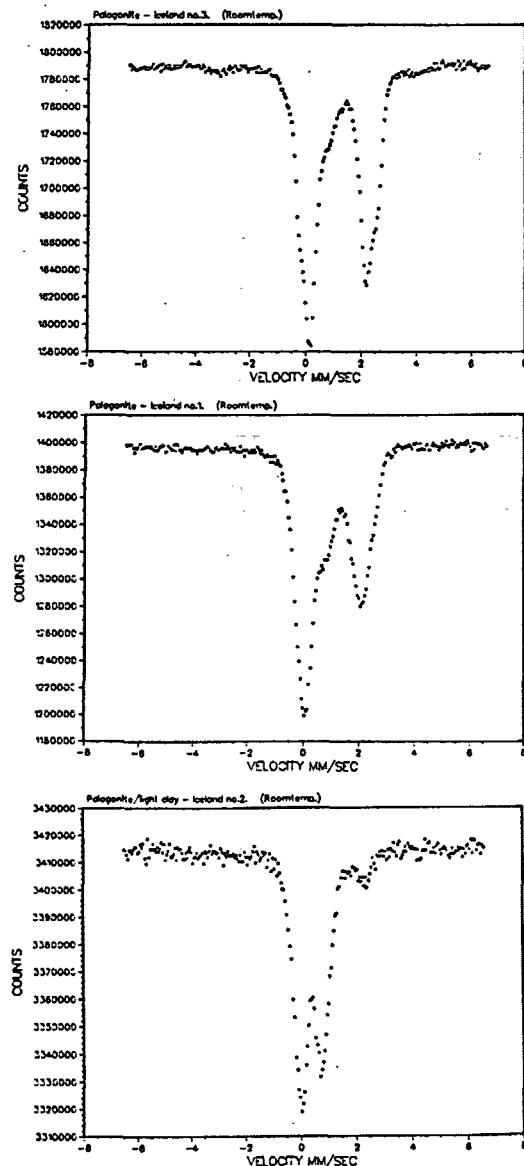


Fig. 51. Mössbauerspektre af Islandske palagoniter:  
 a) Basaltisk sten.  
 b) Palagonitisk glas.  
 c) Lyst palagonitisk ler.

Spektrene viser, at den basaltiske sten er helt domineret af  $\text{Fe}^{2+}$ , mens den palagonitiske glas indeholder en stor del  $\text{Fe}^{3+}$ . Dette indikerer, at oxidationsprocesser forekommer under magma-is vekselvirkningen.

Den palagonitiske ler er imidlertid højt oxideret, hvilket betyder, at oxidationsprocesserne er dominerende under palagonitisationen.

Dannelsen af palagonitisk materiale er således ledsaget af en betydelig oxidation.

I figur 52 er sammenfattet typiske Mössbauerparametre af de forskellige palagonitiske sorteringskategorier. De skal dog opfattes som middelværdier i en afvigende oktaedisk struktur.

	$\delta$ (mm/s)		$\Delta$ (mm/s)	
	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Basaltisk sten	1,12	-	2,03	-
Palagonitisk glas	1,02	0,32	2,04	0,63
Mørkt palagonitisk ler	1,16	0,35	2,33	0,71
Lyst palagonitisk ler	1,13	0,33	2,28	0,68
Rødt palagonitisk ler	1,32	0,36	2,55	0,63

Isomerskift er relativt til Fe-metal.

Fig. 52. Isomerskift  $\delta$  og quadrupolopsplitning  $\Delta$  ved 300°K af basaltisk sten, palagonitisk glas og ler.

Der ses især en mindre forøgelse af quadrupolopsplitningen på Fe<sup>2+</sup>-pladserne under forvitningsprocesserne, hvilket tyder på strukturelle omlejringer i den afvigende oktaediske struktur. Det relativt mindre isomerskift for den palagonitiske glas er også typisk for de undersøgte prøver.

Til sammenligning med det leragtige palagonitiske forvitningsprodukt er der også blevet foretaget Mössbauerspektroskopi af smectit-lermineralet nontronit (type H33U).

En prøve af denne nontronit blev protonbestrålet ved Niels Bohr Institutets cyklotronafdeling med henblik på Mars-simulering. Herunder observeredes et karakteristisk farveskift fra grøn til rødbrun.

Figur 53 viser Mössbauerspektre af ubehandlet og protonbestrålet nontronit, sammenlignet med et spektrum af mørkt palagonitisk ler.

Der ses her en bemærkelsesværdig overensstemmelse mellem palagonitisk ler og protonbestrålet nontronit.

Protonerne reduceres til hydrogen under bestrålingen, og der ville umiddelbart forventes en oxidation af nontronit. Dette synes ikke at være tilfældet - tværtimod.

Spektret af det ubehandlede nontronit viser en enkelt, bred absorptionslinie, svarende til en uopløst doublet af 2 oktaedisk koordineret  $\text{Fe}^{3+}$ -ioner i høj-spin konfigurationer.

Imidlertid ses spektret af protonbestrålet nontronit at indeholde afvigende oktaedisk  $\text{Fe}^{2+}$  i høj-spin konfigurationer, og nontronit synes derved at være reduceret under bestrålingen!

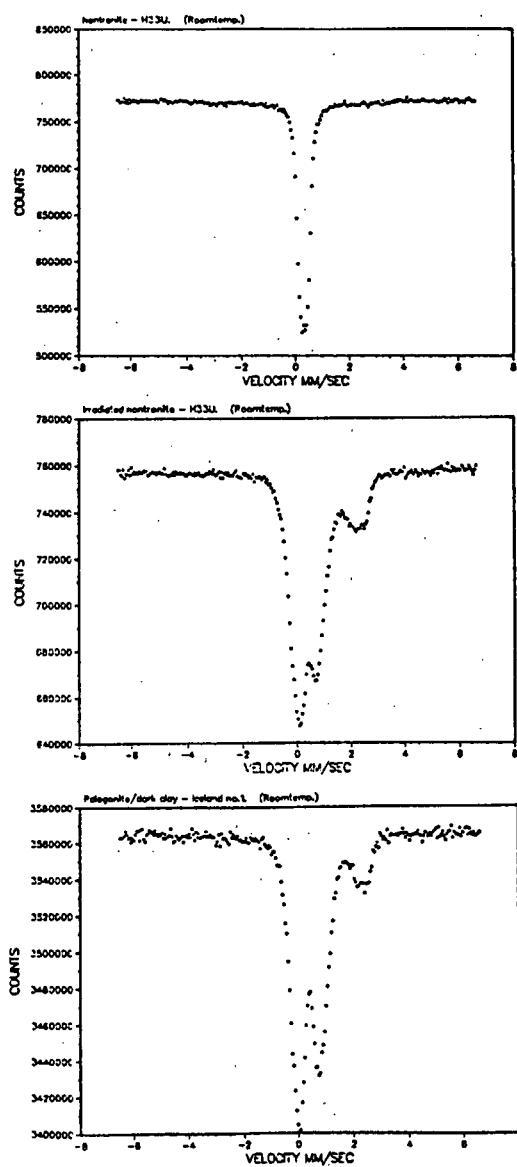


Fig 53. Mössbauerspektre af nontronit og palagonitisk materiale:  
 a) Ubehandlet nontronit.  
 b) Protonbestrålet nontronit.  
 c) Mørkt palagonitisk ler.

Næsten helt tilsvarende nontronit-spektre er frembragt af MacKenzie og Rogers (ref. 2.23) ved termisk nedbrydning af ferri-holdigt nontronit i reducerende atmosfære.

De spektrale ligheder forekommer dels i den ubehandlede

nontronit og dels efter opvarmning til 560°C i H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-atmosfære, hvor reduceret Fe<sup>2+</sup> optræder som en betydelig del.

På figur 54 er isomerskift og quadrupolopsplitning for ubehandlet og protonbestrålet nontronit sammenholdt med de tilsvarende resultater fra MacKenzie og Rogers.

Begge Mössbauerparametre er konsekvent lidt større i MacKenzie og Rogers resultater, men da det også gælder i den ubehandledes ferri-nontronit, tillægges det ikke nogen betydning i relation til reduktionsprocesserne.

Selv små afvigelser fra oktaedisk symmetri i Fe<sup>2+</sup> resulterer i stor quadrupolopsplitning, hvilket sandsynligvis forklarer den relativt store forskel mellem protonbestrålet og termisk behandlet nontronit.

	$\delta$ (mm/s) Fe <sup>2+</sup>	$\delta$ (mm/s) Fe <sup>3+</sup>	$\Delta$ (mm/s) Fe <sup>2+</sup>	$\Delta$ (mm/s) Fe <sup>3+</sup>
Ubehandlet nontronit (H33U)		0.25		0.11
Protonbestrålet nontronit (H33U)	1.08	0.28	2.05	0.43
Ubehandlet ferri-nontronit (ref. MacKenzie og Rogers, 2.23)		0.33		-
Ferri-nontronit opvarmet til 560°C under H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> -atmosfære (ref. MacKenzie og Rogers, 2.23)	1.13	0.40	2.26	0.80

Isomerskift er relativt til Fe-metal.

Fig. 54. Isomerskift  $\delta$  og quadrupolopsplitning  $\Delta$  ved 300°K af ubehandlet og protonbestrålet nontronit, sammenholdt med MacKenzie og Rogers resultater for ubehandlet og varmebehandlet ferri-nontronit.

MacKenzie og Rogers konkluderer på baggrund af resultaterne skitseret i figur 50 bl.a.:

- (1) Significant reduction and oxidation become apparent only towards the end of the dehydroxylation process.
- (2) The formation sequence of iron-containing phases is continuous, and dictated at lower temperatures by the initial distribution and valency of the iron atoms. Significant oxidation or reduction modifies the product phases, again by a continuous process.

Reduktionsmekanismen for nontronit med  $H_2$ -gas er foreslået at involvere optagelse af en proton i hydroxyl-broen, der forbinder de 2 oktaediske  $Fe^{3+}$ -ioner. Derved omdannes den strukturelle OH-gruppe til  $H_2O$ , der diffunderer ud og efterlader en defekt oktaedisk struktur. Den ene  $Fe^{3+}$ -ion reduceres således under protonoptagelsen (Stucki, ref. Stucki et.al., 6.4).

Tilsvarende forhold gør sig sandsynligvis gældende i den protonbestrålede nontronit, men selvom reduktionsmekanismen endnu ikke er forstået, er det heraf indlysende, at reduktionsprocessen har involveret en betydelig dehydroxylation.

Indtil for ca.  $0,5 \cdot 10^9$  år siden har Mars været vulkansk aktiv, og den voldsomme vekselvirkning mellem basaltisk magma og grundis (vand) har da været en mulig kilde til dannelse af palagonitisk materiale på Mars.

Resultaterne fra undersøgelser af Islandske palagoniter indikerer en mulig mekanisme for oxidation af Fe på Mars. Oxidation synes at forekomme både under magma-is vekselvirkningen, men især under de efterfølgende hydrotermiske forvitningsprocesser.

Der må imidlertid være fundamentale forskelle i palagonitisationsprocessen på Mars og på Jorden. På Mars kan frostforvitningsprocesser være ansvarlige for oxidation af Fe under palagonitisationen.

Frostforvitningsprocesserne må også antages at være betydelig langsommere end den tilsvarende hydrotermiske forvitring på Jorden.

Hertil kan den intense UV-stråling på Marsoverfladen muligvis inducere en betydelig oxidation i palagonitisationsprocessen.

**Det meget fintkornede palagonitiske forvitningsprodukt er også fundet at have store strukturelle ligheder med dehydroxyleret nontronit, der anses at være en hovedbestanddel i Marsoverfladens fintkornede løse materiale.**

**Mindre forskelle kan forventes i oxidationsforholdene, idet det palagonitiske forvitningsprodukt må anses at være fuldstændig oxideret på Mars.**

REFERENCER.

5.1 Malathi, Puri og Saraswat:

Mössbauer studies of iron in illite and montmorillonite.

(J. Phys. Soc. Japan, Vol 26 (1969). p.680-683)

5.2 Walker og Blake:

The formation of a palagonite breccia mass beneath a valley glacier in Iceland.

(Quart. J. Geol. Soc. London, Vol. 122 (1966).  
p.45-61)

5.3 Weaver, Wampler og Pecuil:

Mössbauer analysis of iron in clay minerals.

(Science, Vol. 156 (1967), p.504-508)

Røde tropejorde, eller såkaldte oxisols, er stærkt forvitrede jorde fra tropiske eller subtropiske områder.

De er typisk domineret af kaolinit  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , kvarts samt oxider og oxohydroxider af Fe og Al. Kaolinit repræsenterer en gruppe lermineraler, dannet ved forvitring af Al-silikater især feldspater.

Jordene kan evt. indeholde større korn af ilmenit  $\text{FeTiO}_3$  og magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Ilmenit, der har en hexagonal hematit-struktur, er forvitringsprodukt af magmatisk sten og forekommer netop ofte sammen med magnetit.

Tropejordenes farve varierer fra svag gul til dyb rød, og den reflekterer således Fe-oxid mineralogien og partikelstørrelser i de fintkornede jordpartikler. Oxiderne udgør typisk 10-30% af ler-fraktionen.

Områder med rød tropejord ses ofte at være dækket af et gult overfladelag. Gulfarvningsprocessen, xanthization, er et resultat af omdannelse af hematit  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  til goethit  $\alpha\text{-FeOOH}$  under tilstedeværelse af organisk stof eller som følge af et fugtigt jordklima (Fabris et.al., ref. 6.1).

Fra undersøgelser af brasiliansk rød tropejord er Al-substifteret goethit og hematit fundet at aftage med dybden, mens de derimod bliver bedre krystalliserede. Total Fe er stort set konstant, mens Al aftager og Si vokser med dybden. Dette indikerer, at begge Fe-oxider omdannes kontinuert med ændrede jordbunds-betingelser.

Den røde tropejord, der er højt oxideret og ofte utsat for ekstremt vekslende anhydrererende/hydrererende betingelser, udgør således en potentiel analog til Marsjordens fintkornede, løse overflademateriale. Den har tillige et relativt højt total Fe-indhold, og det er derfor af interesse at undersøge magnetiske egenskaber og mineralogi af røde tropejorde til sammenligning med resultaterne fra Vikinge-Landerne på Mars.

Visse tropejorde er tilstrækkelig magnetiske til at blive tiltrukket af en håndmagnet. De har mætningsmagnetisering typisk omkring  $1 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Det er bl.a. fundet, at tropejordes magnetisering kun er betydelig, når de er oprindet af mafiske stentyper. Der synes også at være en sammenhæng mellem høj magnetisering og stort indhold af fosfor og sporelementer (Resende et.al., ref. 6.3)

Magnetit og maghemit kan opnå en mætningsmagnetisering på op imod  $100 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  (se figur 55), og det betyder, at magne-

tiseringsmålinger er meget følsomme overfor spormængder af stærkt magnetiske Fe-oxider i jorde eller sten. De kan derimod let undslippe detektion med røntgen, Mössbauer eller simpel geokemisk analyse.

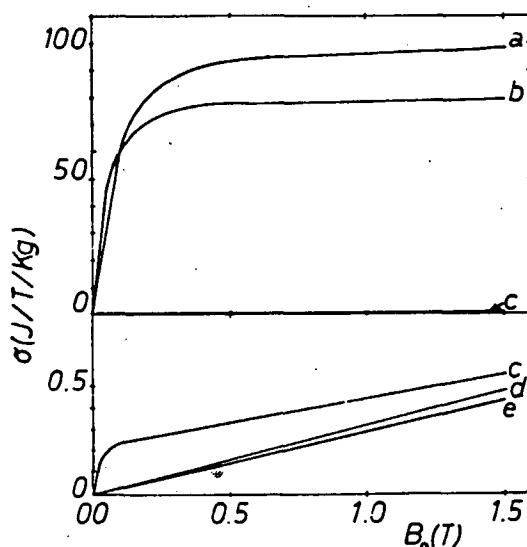


Fig. 55. Stuetemperatur magnetiseringskurver af (a) magnetit, (b) maghemit, (c) hematit, (d) goethit og (e) ferrihydrit.  
(Fra Coey, ref. Stucki et.al., 6.5)

Hematit, der er et af de almindeligst forekommende Fe-oxider i tropejorde, opnår sjældent magnetisering på mere end  $0.5 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ .

Undersøgelserne af brasilianske tropejorde viser, at disse jordes magnetisme kan tillægges fuldt oxideret titanomaghemit (Coey, ref. Stucki et.al., 6.5).

Titanomaghemit dannes især ved oxidation af titanomagnetit.

der udskilles af den basalt, hvorpå tropejorden dannes. Her brydes de i et fintkornet materiale, der blandes med andre mineraler i de øvre jordlag.

Magnetiseringen ændres imidlertid gennem den kontinuerte serie af Ti-substitueret maghemit (se figur 56).

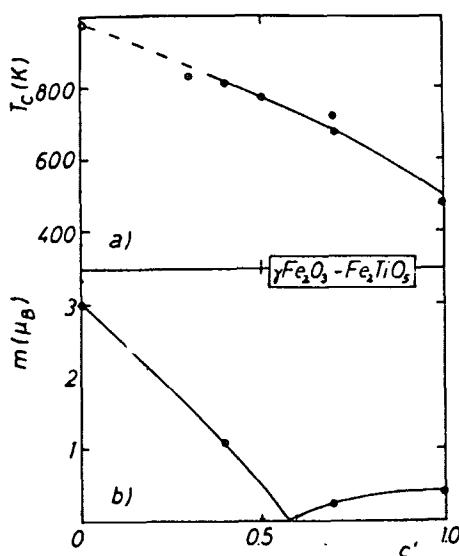


Fig. 56. Magnetiske egenskaber af fuldt oxideret titanomaghemit:  
 a) Magnetisk overgangstemperatur.  
 b) Magnetisk moment pr. formelenhed.  
 c' repræsenterer Ti-indholdet.  
 (Fra Coey, ref. Stucki et.al., 6.5)

Diske korn af titanomaghemit er fundet at opnå en mængstmagnetisering på ca.  $50 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  (se figur 57), der svarer til en omtrentlig kemisk sammensætning  $\text{Fe}_{1,9}\text{Ti}_{0,6}\text{O}_4$ . Magnetiseringen af fuldt oxideret syntetisk titanomaghemit er imidlertid omkring  $10 \text{ J} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$  ved denne sammensætning.

Dette indikerer, at der kan være en betydelig forskel i

kation-fordelingen mellem naturligt og syntetisk titanomaghemit (Resende et.al., ref. 6.3).

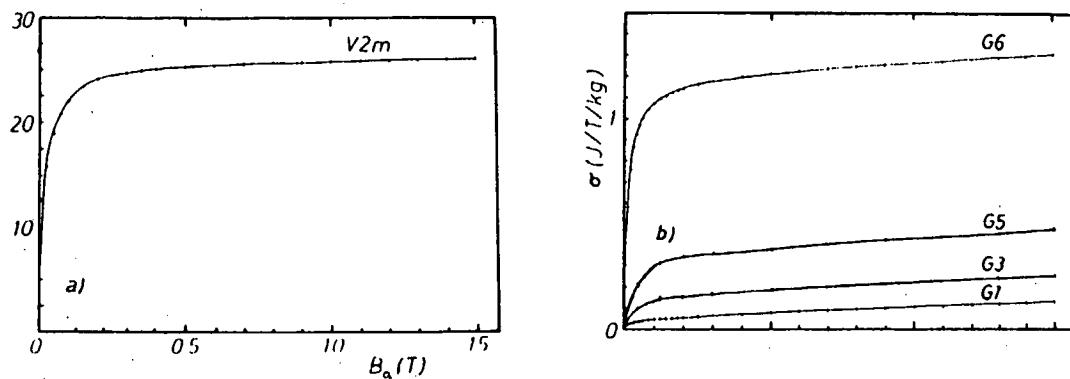


Fig. 57. Magnetiseringsskurver for:

- a) Diskrete korn af titanomaghemit.

Magnetiseringen på  $25 J \cdot T^{-1} \cdot kg^{-1}$  for prøven svarer til  $45 J \cdot T^{-1} \cdot kg^{-1}$  for ren titanomaghemit.

- b) Repræsentative, useparerede tropejorde.

Mætningsmagnetiseringen er typisk  $\approx 1 J \cdot T^{-1} \cdot kg^{-1}$  eller mindre.

(Fra Coey, ref. Stucki et.al., 6.5)

## 6.1

## MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI AF RØDE TROPEJORDE.

Undersøgelsen af tropejorde har især involveret 6 vel-dokumenterede prøver fra Afrika (indsamlet af Jens Peter Møberg/Kem. Inst./KVL i 1984) samt 2 prøver fra Hawaii (indsamlet af Jens Martin Knudsen/Fys. Lab./HCØ i 1986).

De er alle meget fintkornede, vekslende i farve fra svag gul, over dyb rød til rødbrun. Alle prøverne er magnetiske, men med relative forskelle i effektiv susceptibilitet. Dette ses ved at nedsænke en håndmagnet i prøverne, hvorved der fastholdes et lag af typisk mm-størrelse eller mindre.

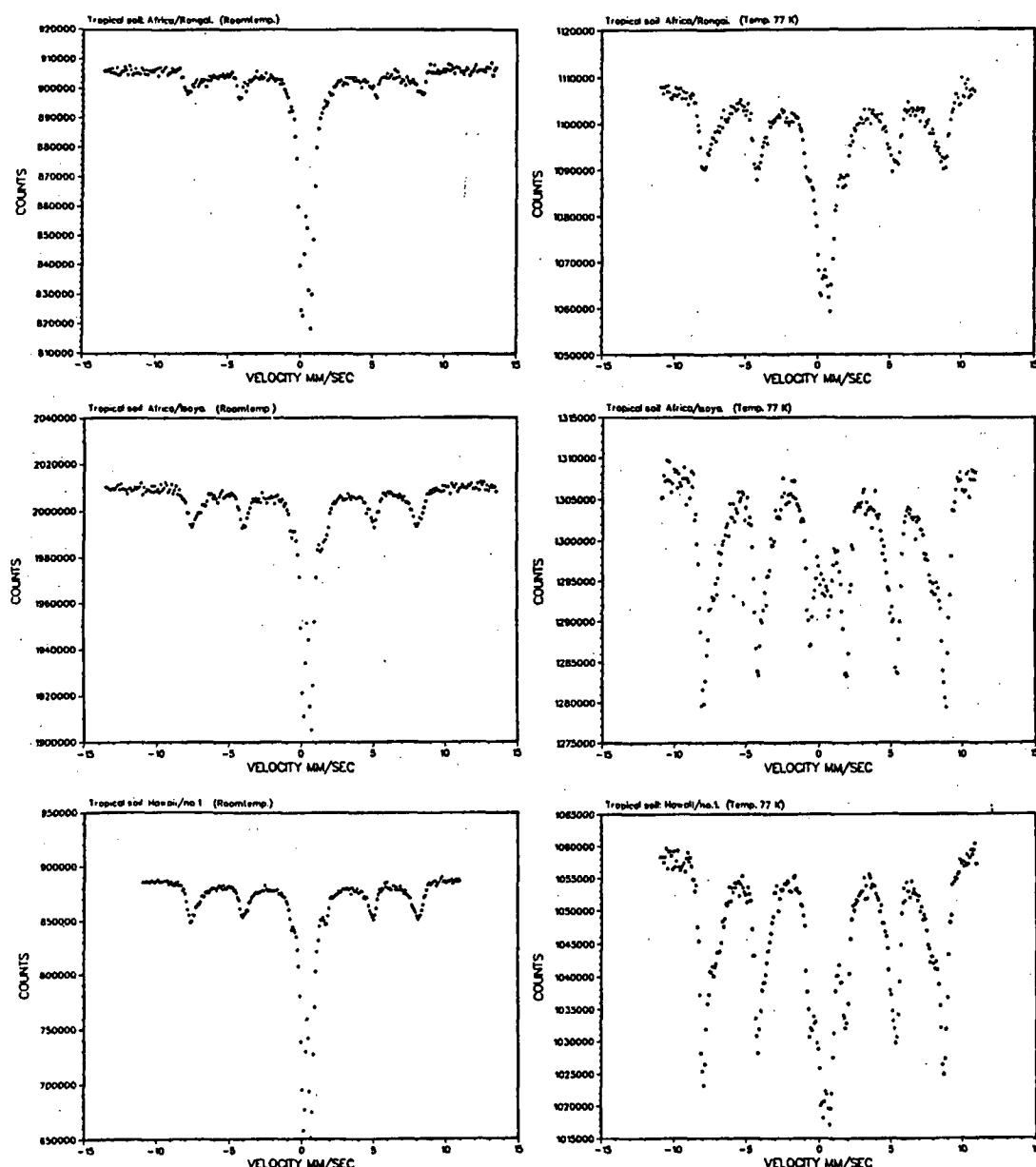
Usorterede prøver af alle 8 tropejorde er undersøgt med Mössbauerspektroskopi ved stuetemperatur og flydende kvælstofs temperatur.

De spektrale resultater afslører kun tilstedevarelse af hematit, der således er langt det mest dominerende Fe-mineral i prøverne.

Endvidere ses dette Fe-oxid at være af udpræget superparamagnetisk natur (se figur 58).

Sammenholdes med Kündig's resultater for syntetisk hematit (Kündig et.al., ref. B.12), skønnes partikelstørrelserne af hematit i tropejordene at være typisk 100-150 Å i diameter.

**Det skal dog tages med et stort forbehold, idet den magnetiske anisotropifaktor kan være meget forskellig mellem naturligt og syntetisk hematit.**



**Fig. 58. Mössbauerspektre ved  $300^{\circ}\text{K}$  og  $77^{\circ}\text{K}$  af 2 afrikanske tropejorde (Isoya og Rongai) samt den ene af jordene fra Hawaii (nr. 1).**

Spektrene viser mindre forskelle i fordelingen af partikelstørrelser. I 2 af de afrikanske jorde (Samaru og Morogoro), der var mere brunlig i farve, ses kun en antydning af magnetisk opsplitning i spektrene ved stuetemperatur. Dette indikerer partikelstørrelser  $\leq 100$  Å.

Det gælder også for den ene af jordene fra Hawaii (nr. 2), der var den eneste udprægede gullige prøve. Hawaii/nr. 2 adskiller sig yderligere ved et magnetisk hyperfinfelt på kun 46,6 T ved  $77^{\circ}\text{K}$  mod 51-52 T for alle andre usorterede prøver. For de øvrige 5 tropejorde, der er karakteriseret ved magnetisk opsplitning (kollektivt eksiterede) og en (super)paramagnetisk centraltop, er Mössbauerparametrene sammenfattet i figur 59.

Temperatur	$300^{\circ}\text{K}$			$77^{\circ}\text{K}$		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	B(T)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	B(T)
Afrika/Mzumbe	0,30	-0,09	49,3	0,45	-0,10	51,3
- /Isoya	0,30	-0,14	48,6	0,39	-0,12	51,7
- /Ios	0,38	-0,06	49,9	0,28	-0,02	51,7
- /Rongai	0,48	-0,07	50,4	0,42	-0,09	52,0
Hawaii/nr.1	0,30	-0,13	48,9	0,38	-0,12	51,8

Isomerskift er relativt til Fe-metal.

Fig. 59. Isomerskift  $\delta$ , quadrupolopsplitning  $\Delta$  og magnetisk hyperfinfelt B ved  $300^{\circ}\text{K}$  og  $77^{\circ}\text{K}$  for 5 af de undersøgte tropejorde.

Mössbauerparametrene for den paramagnetiske centraltop er stort set ækvivalente for alle prøver. Ved stuetemperatur er isomerskift  $\delta \approx 0,33$  mm/s og quadrupolopsplitning  $\Delta \approx 0,55$  mm/s, mens de tilsvarende parametre ved flydende kvælstofs temperatur er henholdsvis  $\delta \approx 0,42$  mm/s og  $\Delta \approx 0,63$  mm/s.

Det er ikke sandsynligt, at superparamagnetisk hematit alene kan redegøre for tropejordens magnetiske egenskaber (se dog kap. 5).

Prøver af de mest magnetiske jorde blev herefter grovsorteret med henblik på at isolere spormængder af sterk magnetiske Fe-oxider.

Prøver blev først knust meget fint i en morter, og en lille portion blev anbragt på et glat stykke papir. Med en håndmagnet på undersiden af papiret blev de mest magnetiske korn separeret fra prøven.

Optisk mikroskopi viste, at den frasorterede, magnetiske prøve (kaldet "sort fraktion") og den resterende, svagt magnetiske prøve (kaldet "rød fraktion") begge indeholdt både røde og sorte korn. Men det var tydeligt, at de sorte korn akkumuleredes i de frasorterede prøver.

Figur 60 viser Mössbauerspektre ved stuetemperatur af henholdsvis en sort og en rød fraktion.

Mössbauerparametrene for den røde fraktion er stort set helt ækvivalent med den tilsvarende usorterede prøve. Derimod viser den sorte fraktion et betydeligt større magnetisk hyperinfelt ( $B=51,1$  T) - et felt, der svarer til makrokrystaller af hematit - men isomerskiftet af den paramagnetiske centraltop ( $\delta=1,04$  mm/s) er ca. 0,7 mm/s større end forventet!

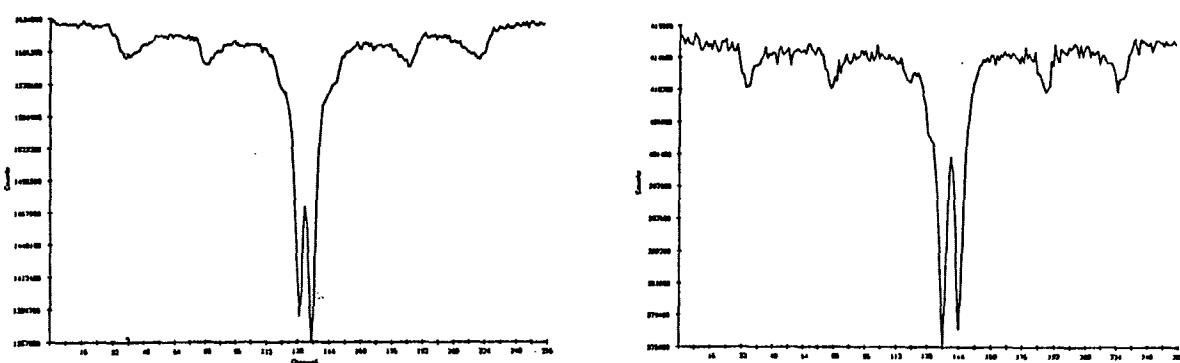


Fig. 60. Mössbauerspektre ved  $300^{\circ}\text{K}$  af grovsorterede prøver fra Mzumbe/Afrika:  
a) Rød fraktion. b) Sort fraktion.

Begge spektre giver også antydning af tilstedeværelsen af et mindre magnetisk hyperinfelt.

Magnetisk finsortering er således helt uundværlig til undersøgelse af tropejordene, men det viste sig også at være meget tidskrævende.

Princippet for finsorteringen bygger videre på grovsorterin-

gen, idet prøverne knuses meget fint, og de mest magnetiske (sorte) korn frasepareres med håndmagneten. Processen gentages flere gange med den frasorterede sorte fraktion, der herefter lægges under lysmikroskop. Her iagttages hvilke sorte korn, der reagerer kraftigst på en magnet placeret i nogen afstand fra prøven, og disse korn isoleres enkeltvis.

De isolerede sorte korn vil dog ofte være mere eller mindre dækket af en rød kappe af hematit. For at løsne denne kappe anvendes et ultralydbad, hvor prøven er opslemmet i et tyndt lag alkohol. Herefter isoleres de enkelte sorte korn igen fra prøven under mikroskop, men selv efter gentagne ultralydsbehandlinger er der stadig rester af røde oxider på de magnetiske sorte korn.

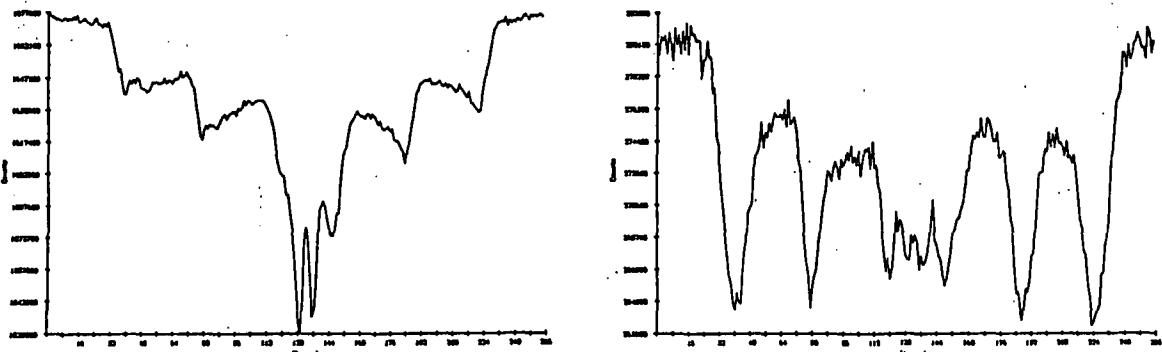


Fig. 61. Mössbauerspektre ved  $300^{\circ}\text{K}$  og  $77^{\circ}\text{K}$  af sorte korn fra tropejorden Rongai/Afrika.

Dette finsorteringsarbejde er stadig i en begyndelsesfase, men figur 61 viser Mössbauerspektre ved stuetemperatur og flydende kvælstofs temperatur af den sorte fraktion i en delvis finsorteret prøve. Det er den afrikanske tropejord. Rongai, der er den eneste tropejord, som på dette stadie er undersøgt med Mössbauerparametrenes for

Især stuetemperatur-spektret afslører 2 forskellige magnetiske hyperfinfelter, svarende til 2 strukturelle pladser – sandsynligvis oktaediske og tetraediske pladser i en spinelstruktur. Figur 62 sammenfatter Mössbauerparametrene for disse 2 spektre.

Temperatur	300°K			77°K		
	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	B(T)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	B(T)
A-plads	0,23	-0,04	48,6	0,35	0,07	48,7
B-plads	0,66	0,05	45,4	0,41	0,01	47,9

Isomerskift er relativt til Fe-metal.

Fig. 62. Isomerskift  $\delta$ , Quadrupolopsplitning  $\Delta$  og magnetisk hyperfinfelt B ved 300°K og 77°K af sorte korn i tropejorden Rongai/Afrika.

Især den relativt store forskel i de magnetiske hyperfinfelter på stuetemperatur-spektret udelukker maghemit. De

fleste Mössbauerparametre viser derimod god overensstemmelse med superparamagnetisk magnetit (sammenlign med figur B.10).

En meget lille prøve af magnetisk finsorteret, sort fraktion fra Rongai/Afrika er også undersøgt både ved Debye-Scherrer røntgen-analyse ved Lab.Tek.Fys./DTH og røntgendiffraktion-analyse ved Fys.Lab./HCØ. Magnetit og maghemit kan ved røntgen-analyse være svær at skelne fra hinanden, men maghemit indeholder en relativ sterk diffraktionslinie ved 2,78 Å, der ikke findes i magnetit.

Resultaterne herfra bekræfter Mössbauer-undersøgelserne, idet prøven begge steder blev identificeret som værende domineret af magnetit med et ikke ubetydeligt hematit-indhold (se figur 63).

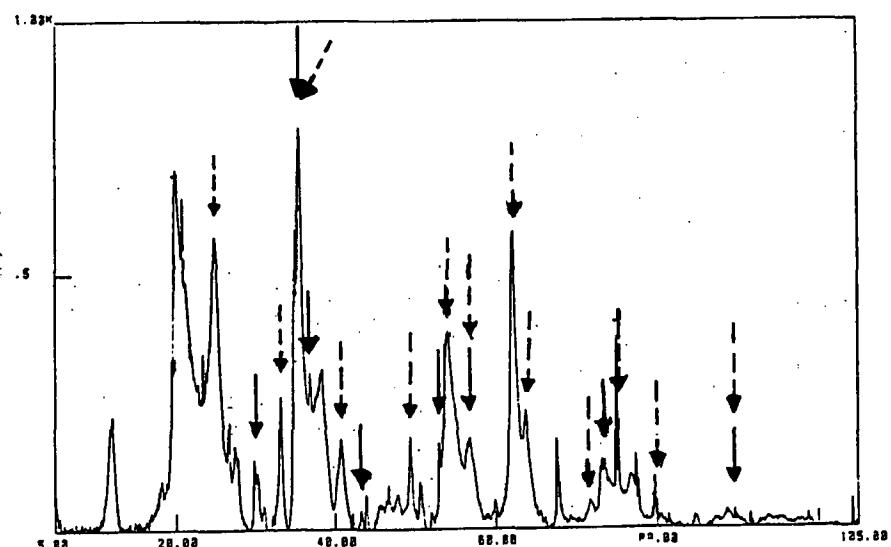


Fig. 63. Røntgendiffraktion af magnetisk, delvis finsorteret sort fraktion af Rongai/Afrika.  
De fuldt optrukne pile indikerer identificerede diffraktionslinier fra  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , mens de stiplede pile tilsvarende repræsenterer  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

En ny prøve af tropejord fra Tenerifa (indsamlet af Lise Vistesøen/NBI i 1987) kan dog indeholde overraskende resultater. Prøven er karakteriseret ved at være langt dybere rød og væsentlig mere magnetisk end de øvrige undersøgte tropejorde.

Figur 64 viser Mössbauerspektret af en usorteret prøve af Tenerifa-jorden ved stuetemperatur. Isomerskift ( $\delta_{Fe} = 0,36$  mm/s), quadrupolopsplitning ( $\Delta = -0,11$  mm/s) og magnetisk hyperfinfelt ( $B = 51,1$  T) er karakteristisk for hematit, der således dominerer indholdet af Fe-holdige mineraler.

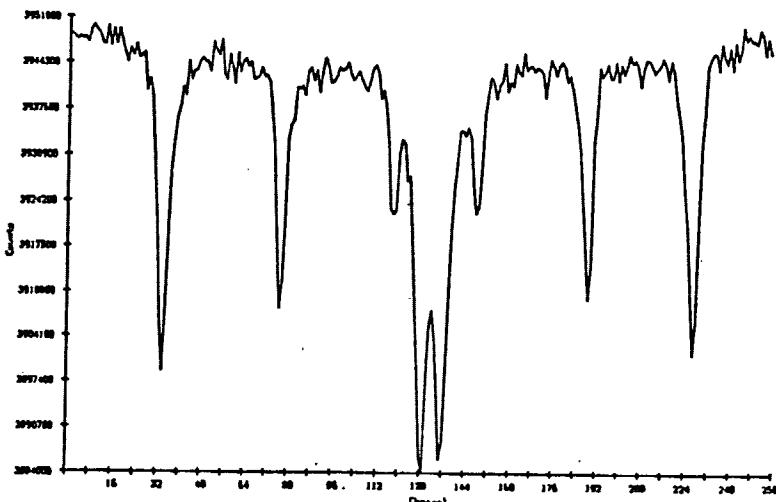


Fig. 64. Mössbauerspektrum ved  $300^{\circ}\text{K}$  af usorteret tropejord fra Tenerifa.

Men partikelstørrelserne adskiller sig væsentligt fra de øvrige undersøgte tropejorde. Der ses kun små relaxations-

effekter ved en lille asymmetrisk linieforbredning i den del af spektret, der er magnetisk opsplittet. Det indikerer således, at en betydelig del i fordelingen af partikelstørrelser er større end ca. 200 Å.

For hematit er overgangen til superparamagnetiske partikler ved  $d_{SP} \approx 275$  Å, og der kan således i Tenerifa-jorden være et ikke ubetydeligt indhold af hematit enkeltdomæne krystaller.

Da koncentrationen af hematit også synes større i Tenerifa-jorden, vil der heraf forventes et større magnetiseringsbidrag fra hematit i relation til de øvrige tropejorde.

Enkelte usorterede og delvis finsorterede prøver af Tenerifa-jorden er endvidere undersøgt ved røntgen-analyse, såvel Debye-Scherrer som diffraktion.

Resultaterne tyder imidlertid ikke på nogen forskel mellem den magnetiske og den umagnetiske fraktion af sorterede prøver af Tenerifa-jorden (se figur 65).

De 2 diffractionsspektre i figur 65 er ækvivalente og helt domineret af hematit (bemerk at diffractionsområdet er forskellig i de 2 spektre).

Hematit tyder således på at være ansvarlig for den kraftige magnetisme i tropejorden fra Tenerifa.

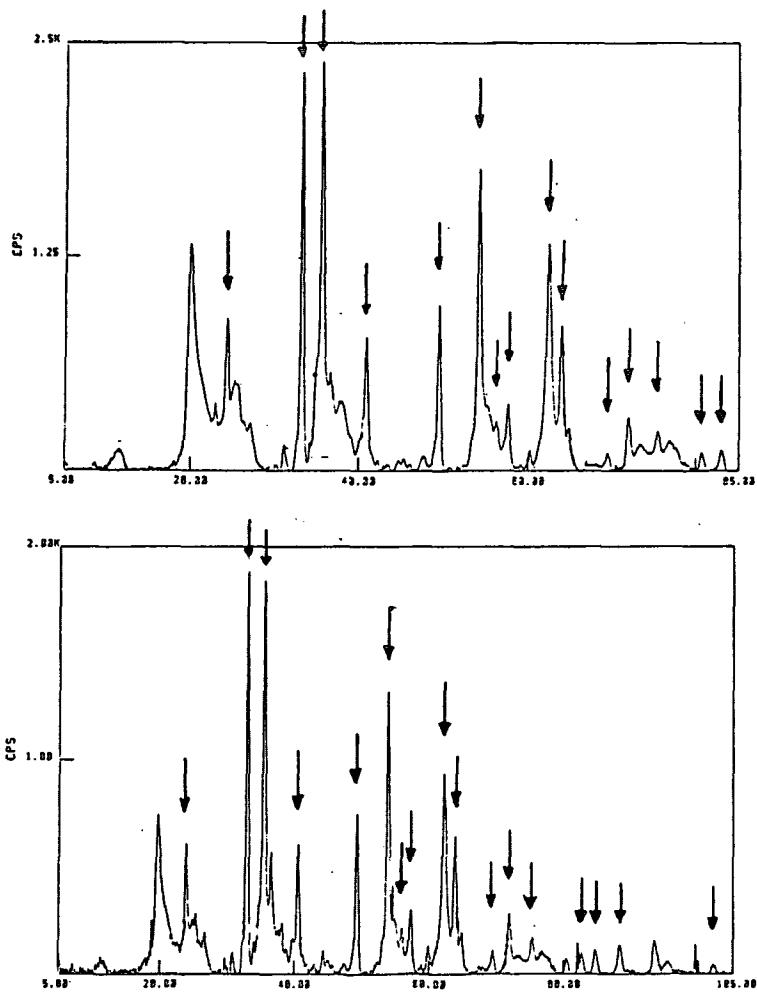


Fig. 65. Røntgendiffraktion af sorterede prøver fra Tenerifa-jorden:

a) Umagnetisk fraktion.

b) Magnetisk fraktion.

Pilene indikerer identificerede diffrak-  
tionslinier af  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

KONKLUSION.

Mössbauerspektroskopi af de røde tropejorde viser, at hematit er det dominerende Fe-oxid i alle 9 prøver. Magnetisk fra-sorterede sorte korn fra den afrikanske tropejord, Rongai, er fundet at være magnetit, der sandsynligvis i spormængder er ansvarlig for Jordens magnetiske egenskaber.

Resultatet er bekræftet med røntgen-analyse, der endvidere har vist, at den usorterede prøve af Rongai/Afrika er domineret af kaolinit, hematit og kvarts.

Imidlertid tyder det overraskende på, at hematit er ansvarlig for Tenerifa-jordens stærkt magnetiske karakter. Røntgenanalyse af både den magnetiske og umagnetiske fraktion i en sorteret prøve af Tenerifa-jorden er helt domineret af hematit.

Mössbauerspektroskopi af den usorterede Tenerifa-jord indikerer også, at enkeltdomæne krystaller af hematit kan være tilstede.

Det er dog endnu et meget spinkelt grundlag at forsøge at vurdere resultaterne i relation til Vikinge-Landernes magnetiske undersøgelser på Marsoverfladen.

Men de foreløbige resultater af undersøgelsen af Tenerifa-jorden peger på, at hematit ikke kan udelukkes som potentiel kandidat til Marsjordens stærkt magnetiske mineraler, der hidtil er antaget at være maghemit.

Det skal dog bemærkes, at Morin-overgangen, der involverer en magnetisk strukturændring fra svag ferromagnet til ren anti-ferromagnet, er ved 263<sup>0</sup>K. Men såvel overgangstemperatur som magnetisering kan ændres betydeligt i naturligt hematit som følge af kation-substituenter, f.eks. Ti og Al.

Ren hematit, der sandsynligvis er dannet i store mængder på Mars gennem fotooxidation af Fe<sup>2+</sup> i vandigt miljø, efterfulgt af dehydrering, anses ikke at kunne redegøre for Marsjordens stærkt magnetiske karakter.

Derimod er bl.a. Ti-substitueret hematit direkte afledt af primær basalt. I det løse overflademateriale på Mars kan Ti-substitueret hematit således vise sig at være i besiddelse af samme magnetiske struktur, som resulterer i Tenerifa-jordens magnetisme.

I Ti-substitueret hematit vokser det magnetiske moment betydeligt i området  $0,1 < X < 0,6$  for systemet  $\text{Fe}_{(1-X)}\text{Ti}_X\text{O}_3$ . Der er fundet værdier op til ca.  $3 \mu_B$  pr. formelenhed (Shirane et.al., ref. 6.4)

REFERENCER.

- 6.1 Fabris, Resende, Allan og Coey:  
Mössbauer analysis of Brazilian oxisols.  
(*Hyperfine Interactions*, bind 29 (1986), p.1093-1096)
- 6.2 Frankel:  
Some mineralogical observations on Australian lateritic rocks.  
(*Aust. J. Sci.*, bind 29 (1966), p.115-117)
- 6.3 Resende, Allan og Coey:  
The magnetic soils of Brazil.  
(*Earth planet. Sci. Lett.*, bind 78 (1986), p.322-326)
- 6.4 Shirane, Cox, Takai og Ruby:  
A study of the magnetic properties of the  $\text{FeTiO}_3$  -  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system by neutron diffraction and the Mössbauer effect.  
(*J. Phys. Soc. Japan*, bind 17 (1962), p.1598-1611)
- 6.5 Stucki, Goodman og Schwertmann (ed.):  
Iron in Soils and Clay Minerals.  
(*Nato ASI serie C*, Vol. 217, D. Reidel, 1988)

## KAP. 7. DISKUSSION OG VIDERE UNDERSØGELSER.

De eksperimentelle resultater har tydeligt dokumenteret, at Mössbauerspektroskopi er et velegnet - og i visse tilfælde afgørende - redskab til geokemiske og mineralogiske analog-studier af Marsoverfladen.

Fe præger sandsynligvis mere end noget andet grundstof jordes og sedimenters kemiske og fysiske egenskaber. Det hænger naturligvis sammen med stoffets egenskaber som overgangsmetal, en relativ stor potentiel variation i dets elektronkonfiguration, dets ion-radius og magnetiske moment, kombineret med en stor hyppighed og relativ stor masse.

Med indledningen til et nyt anvendelsesområde for Mössbauerspektroskopi er de eksperimentelle undersøgelser langt fra afsluttede, og mange nye spørgsmål har rejst sig gennem arbejdet med Mars-simulering og analog-undersøgelser.

Det følgende vil skitsere de væsentligste spørgsmål i de videre undersøgelser.

Fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$  (aq):

Resultaterne indikerer, at store mængder  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  er dannet i Mars' tidlige historie som følge af fotostimuleret oxidation af  $\text{Fe}^{2+}$  i vandigt miljø.

Det kan således ikke umiddelbart redegøre for Marsjordens sterk magnetiske karakter.

Udfældningsproduktet  $\alpha\text{-FeOOH}$  er imidlertid ikke overensstemmende med tidlige resultater af Braterman et.al. (ref. 4.3), der foreslog, at  $\gamma\text{-FeOOH}$  ville udfældes ved fotostimuleret oxidation.

Forskellen skyldes sandsynligvis  $\text{CO}_2$ -miljøet i vores laboratorieforsøg.  $\text{CO}_2$ -miljøet må antages at være en realistisk simulerings-betingelse såvel på Mars som ved dannelsen af *Banded Iron Formations* på Jorden, der netop var simulerings-objekt for Braterman et.al.

Men det vil være nødvendigt med undersøgelse af udfældningsproduktets afhængighed af  $\text{CO}_2$ -miljøet. Effekter af andre kation- og anion-koncentrationer, herunder  $\text{Fe}^{2+}$ -begyndelseskonzentrationen, kan også være signifikante for reaktionsmekanismen.

UV-spektre af begyndelsesopløsningen afslørede ikke tilstedeværelse af den hydrolyserede ferroion  $\text{Fe(OH)}^+$  ved

pH  $\approx$  6,5, men det er afgørende at undersøge, hvilken effekt denne ion har under mere neutrale til svagt alkaliske betingelser.

De eksperimentelle resultater tyder også på en sammenhæng mellem lysintensiteten og partikelstørrelserne af de udfældede superparamagnetiske mikrokristaller af  $\alpha$ -FeOOH. Det vil være interessant at undersøge denne sammenhæng i detaljer, og især bestemme den maksimale partikelstørrelse, der kan opnås gennem den fotokemiske proces.

$\alpha$ -FeOOH danner normalt nåleformede krystaller, men linieanormalier i Mössbauerspektrene tyder på, at dannelsesproduktet er pladeformede krystaller. Elektronmikroskopi kan verificere dette, men hvilken mekanisme er ansvarlig for den anormale krystalvækst?

Endelig bør udfældningsproduktet dehydreres og stoffets magnetiske susceptibilitet undersøges som funktion af partikelstørrelsen. Der kan vise sig overraskende magnetiske strukturer som følge af den usædvanlige dannelsesproces.

Islandske palagoniter:

Den palagonitiske model er fundet attraktiv for dannelsen af Marsoverfladens meget fintkornede løse materiale. Analog-undersøgelserne har vist en mulig vej til oxidation af betydelig mængder Fe på Mars. Det leragtige palagonitiske forvitningsprodukt er endvidere fundet at have strukturelle ligheder med dehydroxyleret nontronit.

Nontronit kan imidlertid ikke redegøre for Marsjordens stærkt magnetiske karakter, men ved termisk nedbrydning under neutral til oxiderende atmosfære har bl.a. Moskowitz og Hargraves (ref. 2.26) fundet, at magnetiseringen vokser betydeligt. Det er dog ikke klart, hvorvidt dette skyldes dannelsen af  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eller  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Mössbauerspektroskopi kan skelne imellem disse Fe-oxider. Det er derfor af stor interesse at undersøge produkterne i en termisk nedbrydning af det løse palagonitiske materiale.

Mössbauerspektroskopi og magnetiske susceptibilitetsmålinger vil være i stand til at fastlægge mineralogi og magnetiske egenskaber i relation til resultaterne af Vikinge-Missionens magnetiske undersøgelser af Marsjorden.

Tilsvarende strukturel nedbrydning har bl.a. Weldon et.al. (ref. 2.41) opnået ved at inducerede forandringer i nontronit ved kortvarige trykpåvirkninger (chok).

Mars' relativt tynde atmosfære er ansvarlig for, at sammenstød med meteoritter er voldsomme, hvilket ses af den krater-fyldte overflade.

Trykinducede forandringer kan således være en realistisk mekanisme, der tilgodeser Marsjordens magnetisme.

Mössbauer og magnetiske undersøgelser bør derfor også inkludere chokinduceret palagonitisk materiale.

Fotostimulerede reaktioner kan sandsynligvis også have betydning for strukturel nedbrydning af palagonitisk materiale.

UV-simuleringsforsøg med palagoniter vil måske indikere en sammenhæng mellem den relativt høje UV-flux på Mars-overfladen og jordens stærkt magnetiske karakter.

Den røde tropejord:

Disse tropejordes farve, partikelstørrelser og magnetiske karakter anses at være meget tilsvarende Marsjordens. Det skyldes især det relativt store indhold af Fe-oxider i en højt oxideret tilstand.

Mössbauerspektroskopi viser, at  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  er langt det mest dominerende Fe-oxid i røde tropejorde. Også de stærkt magnetiske spinel-oxider forekommer i spormængder.

Spormængder af bl.a.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  er sandsynligvis ansvarlig for visse jordes magnetiske egenskaber, men det kan ikke udelukkes, at mikrokristaller af  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  optræder i koncentrationer og magnetiske strukturer, der er sammenlignelig med Marsjordens magnetisme.

Der kræves imidlertid en langt dybere systematisk undersøgelse, hvor grundig magnetisk sortering af et stort antal røde tropejorde er en fundamental nødvendighed. Men det må forudsese at være et meget tidskrævende projekt. (Vi havde en laborant beskæftiget i 9 måneder med magnetisk sortering uden at opnå tilfredsstillende resultater).

Magnetiske susceptibilitetsmålinger af såvel usorterede som magnetisk sorterede tropejorde vil være afgørende for en Mars-relatering.

Marsjorden er fundet at indeholde ca. 0,9% Ti, der er meget villig at indgå kontinuerte faststofopløsninger i bl.a.  $\alpha$ - og  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ . Derved kan Fe-oxidernes magnetiske strukturer ændres betydeligt.

Undersøgelserne bør derfor også omfatte bestemmelse af den kemiske sammensætning i evt. Ti-substitueret  $\alpha$ - eller  $\gamma$ - $Fe_2O_3$  i relation til stoffernes magnetisering.

Som følge af en intensiv serie af Mars-missioner de kommende årtier, er der rundt omkring i verden skabt en fornyet interesse i Mars-forskningen.

Som det er fremgået af det foregående, er der projekter til mange år frem i tiden, alene indenfor denne specialeopgaves rammer.

Det er karakteristisk, at projekterne i stor udstrækning kan gennemføres med relativ simpelt (og billigt) eksperimentelt udstyr, samt at undersøgelserne er sikret et videnskabeligt og i de fleste tilfælde også værdifuldt output.

Det skal også nævnes, at perspektiverne i Mars-simuler-  
ring og analog-undersøgelser, udover at være rettet på  
Mars, ofte vil tilføre ny viden om vor egen planet  
Jorden, foruden generelle fotokemiske og faststoffysiske  
resultater eksempelvis.

**MARS-MISSIONER I FREMTIDEN.**

Det er af afgørende betydning, at fremtidige Mars-missioner er velforberedte. Dertil kræves grundige studie- og laboratorieprogrammer, der sikrer nøje udvalgt videnskabeligt udstyr til at besvare helt fundamentale spørgsmål.

Allerede i år indledtes en ny og mere vidtgående fase i udforskningen af Mars. Sovjetunionen opsendte 2 sonder til undersøgelse af den ene af Mars' måner, Phobos. Det skete den 7. og 12. juli 1988, og projektet har international deltagelse fra en lang række Øst- og Vest-europæiske lande, herunder den Europæiske Rumfartsorganisation ESA.

Et amerikansk forskerhold vil bistå med en mere overordnet vurdering af resultaterne (Lubkin, ref. 7.4).

Herefter følger en sovjetisk Mars-Orbiter mission i 1992 eller 1994 (sandsynligvis i 1994). Sonden vil gå i bane mindre end 500 km over Marsoverfladen, og ballonbåren videnskabeligt udstyr vil blive frigjort og ført hen over overfladen af vinden (Lubkin, ref. 7.4 og Blamont, ref. 7.1).

Fra amerikansk side indledes i 1992 en Mars-Observer mission, der skal være en forløber for senere Lander og Sample-Return missioner.

Såvel USA som USSR har planer om at gennemføre en Sample-Return mission i løbet af 90'erne (sandsynligvis i 1996), og meget tyder på, at det bliver et fælles amerikansk-sovjetisk projekt med europæisk deltagelse (Joyce, ref. 7.3).

Hovedmålet med denne mission er undersøgelse af Mars kemiske udvikling, hvortil der vil anvendes robotstyret rover-teknik til indsamling af prøver.

Foreløbige planer tyder på en bemandedt mission til Mars tidligt i næste århundrede, og efter flere bemandede ekspeditioner at etablere en permanent base (Goodwin, ref. 7.2).

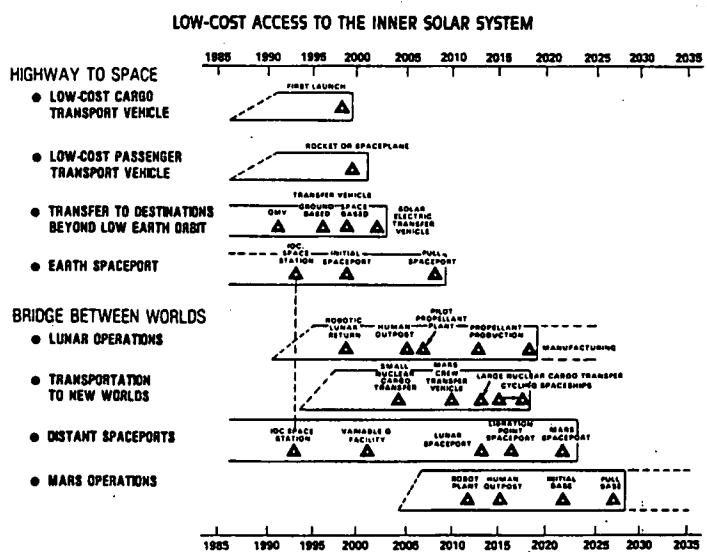


Fig. 66. Rekommenderet rumprogram indtil 2035 af U.S. National Commission on Space.  
(The report of the National Commission on Space, ref. 7.6)

Det er muligt, at en begrænset kolonisering af Mars vil ske i løbet af det 21. århundrede.

På længere sigt anses det for at være muligt at forandre Marsatmosfære og -overflade til et terrestrisk og biologisk venligt miljø. Det skal ske ved opvarmning af planeten, gennem f.eks. kæmpespejle over soddækkede polarkappe.

Det menes at kunne udløse en positiv feedback-mekanisme, hvor frigjorte drivhusgasser (især CO<sub>2</sub>) vil føre til større overfladetemperaturer og yderligere voksende CO<sub>2</sub>-frigivelse.

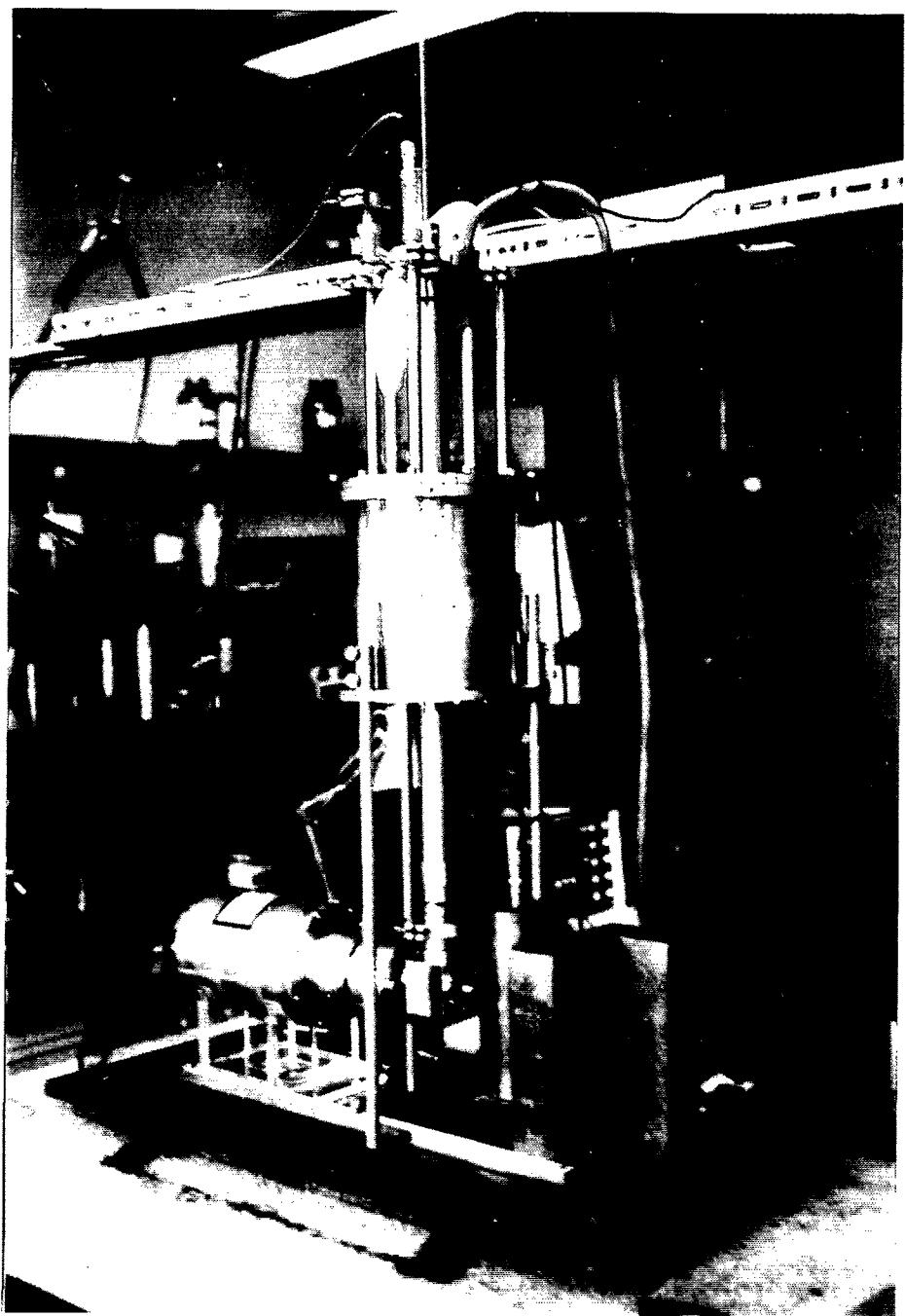
Det næste, men langt mere vanskeligere trin, er at om-danne atmosfærisk CO<sub>2</sub> og overflade-nitrater til en ønsket oxygen-nitrogen blanding. På Jorden blev den oprindelige primitive CO<sub>2</sub>-atmosfære således ændret af fotosyntiserende cyano-bakterier for mellem 2 til  $3 \cdot 10^9$  år siden. På Mars anslås denne omdannelse imidlertid at kunne tage op imod  $10^5$  år ved at tilføre passende resistentie mikroorganismer (McKay, ref. 7.5).

Endnu har dette kun en videnskabelig interesse, men fremtiden vil vise, om det bliver en grundlæggende eksistential nødvendighed.

REFERENCER.

- 7.1 Blamont:  
Exploring Mars by balloon.  
(Planet. Rep., bind 7 (maj/juni 1987), p.8-10)
- 7.2 Goodwin:  
Ride report: Charting the nation's future course in space.  
(Phys. Today, bind 40 (okt. 1987), p.64-66)
- 7.3 Joyce:  
Superpowers shake hands for trip to Mars.  
(New Scientist, bind ? (april 1987), p.18-19)
- 7.4 Lubkin:  
Soviet space research flies high 30 years after Sputnik launch.  
(Phys. Today, bind 41 (feb. 1988), p.69-74)
- 7.5 McKay:  
Terraforming: Making an Earth of Mars.  
(Planet. Rep., bind 7 (nov./dec. 1987), p.26-28)
- 7.6 National Commission on Space, The report of the... Pioneering the space frontier.  
(Bantam Books Inc., New York, 1986)

## APPENDICES.



APPENDIX A.JERNOXIDER I NATUREN.

I primær magmatisk sten er jern almindeligvis bundet til silikater i en reduceret, divalent form. Ved forvitring vil jernet blive frigjort gennem kombinerede hydrolyse- og oxidationsreaktioner af typen



I normalt pH-område for jord har  $\text{Fe}^{3+}$ -oxider meget lav oploselighed, og det frigjorte jern vil derfor forstørstedelen udfælde som hydroxid, oxohydroxid eller oxid. I det følgende vil alle 3 stofgrupper være indbegrebet af det noget løsere jernoxid.

Som forvitningsprodukt dannes jernoxider typisk som kappe eller inklusioner i andre mineralfaser - eller som diskrete småpartikler.

Deres kemiske natur og relativt store overfladeareal gør dem til effektive adsorbere for anioner og sporelementer, og de virker ofte som som bindemiddel for andre og mere dominerende mineralfaser.

Selv i lave koncentrationer har jernoxider en meget høj effekt som pigment, der bestemmer farven i mange jorde.

Det følgende vil give en kort beskrivelse af jernoxiders strukturer, interrelationer, dannelse og udbredelse i naturen. Det skal fremhæves, at jernoxiders kemiske natur er væsentlig mere komplex, end der her er plads til at beskrive.

En dybtgående beskrivelse findes bl.a. i Schwertmann og Taylor, ref. A.9 eller Stucki, Goodman og Schwertmann, ref. 6.5.

JERNOXIDERS STRUKTURER.

Den grundlæggende strukturelle enhed i jernoxider er en oktaeder, i hvilken Fe-atomet er omgivet af 6 O+OH ioner i enten hexagonal ( $\alpha$ -form) eller kubisk ( $\gamma$ -form) tætpakket struktur.

Figur 1 viser strukturelle karakteristika af de almindeligst forekommende jernoxider i naturen. Tillige er vist identifikationskarakteristika ved røntgendiffraktion, termisk analyse (DTA) og IR-spektroskopi.

Mineral properties	Mineral name					
	Hematite	Maghemit	Magnetite	Goethite	Lepidocrocite	Ferrhydrite
Formulae	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	$\alpha\text{-FeOOH}$	$\gamma\text{-FeOOH}$	$\text{Fe}_3\text{IO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}_3(\text{O}_4\text{H}_3)_3$
Crystal system	Rhombohedral	Isometric or tetragonal	Isometric	Orthorhombic	Orthorhombic	Rhombohedral
Cell dimensions (Å)	$a_0 = 5.04$ $c_0 = 13.77$	$a_0 = 8.34$	$a_0 = 8.39$	$a_0 = 4.65$ $b_0 = 10.02$ $c_0 = 3.04$	$a_0 = 3.88$ $b_0 = 12.54$ $c_0 = 3.07$	$a_0 = 5.08$ $c_0 = 9.4$
Density (g cm <sup>-3</sup> )	5.26	4.87	5.18	4.37	4.09	3.96
Standard free energy of formation $\Delta G^\circ$ (kcal/mole)	-177.7	-163.6	-243.1	-117.0	-114.0	-188.5
Solubility product (pFe + 8 pOH)	42.2-43.8	40		43.3-44.0	40.8-42.5	37.0-39.4
	Diagnostic characteristics					
X-ray spacings (Å)	2.70, 3.68 2.62	2.52, 2.95	2.53, 2.97	4.18, 2.69, 2.45	6.26, 3.29, 2.47	2.5, 2.2, 1.97, 1.71, 1.5
DTA peaks (°C)	NH	Exotherm 600-800		Endotherm 280-400	Endotherm 300-350 exotherm 370-500	Endotherm 150, loss of adsorbed H <sub>2</sub> O
Infrared spectroscopic peaks (cm <sup>-1</sup> )	345, 470, 540 590, 630	400, 450, 570 590, 630	400, 590	890, 797	1028, 1161, 753	NH
Color (Munsell)	5R-2.5YR bright red	Reddish brown	Black	7.5YR-10YR yellowish-brown	5YR-7.5YR orange	5YR-7.5YR reddish-brown
Usual crystal morphology	Hexagonal plates	Cubes	Cubes	Acidular	Laths, serrated elongated plates	Spherical

Fig. 1. Jernoxiders strukturer.

(Fra Schwertmann et.al., ref. A.9)

### Hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

I hematit er Fe<sup>3+</sup>-ionerne omgivet af oxygen i hexagonal tætpakket struktur, hvor Fe<sup>3+</sup>-ionerne således er oktaedisk koordineret. Ved stuetemperatur er hematit svagt ferromagnetisk med overgangstemperatur  $T_N=961^{\circ}\text{K}$ , men overgår ved Morin-overgangen ( $T_M=263^{\circ}\text{K}$ ) til ren antiferromagnet (Kündig et.al., ref. B.12).

Hematit er rød og er den af jernoxiderne, der har den kraftigste effekt som farvepigment. Effekten er størst for små partikler, mens større partikler forekommer meget mørkere.

### Magnetit og maghemit (FeO<sub>4</sub><sup>3-</sup> og $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Magnetit og maghemit har begge en invers spinel struktur, indeholdende 32 oxygen- (kubisk tætpakkede) og 24 jernpladser i enhedscellen. 8 af jernpladserne er koordineret tetraedisk (A-positioner) og 16 oktaedisk (B-positioner).

I magnetit er 8 Fe<sup>2+</sup>-ioner bundet i B-positioner, mens 16 Fe<sup>3+</sup>-ioner er fordelt lige i både A- og B-positioner. Spinelstrukturen kan derfor udtrykkes ved  $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_{\frac{1}{4}}^{2-}$ , hvor de kantede paranteser refererer til B-positioner, og de runde til A-positioner.

I maghemit findes en ordnet hulstruktur, hvorved antallet af jernpladser i enhedscellen er reduceret til

214. Hullerne findes på B-positionerne, og spinelstrukturen kan på tilsvarende måde udtrykkes ved  $(Fe^{3+})[Fe^{3+}_{5/3} \square_{1/3}]O_4^{2-}$ , hvor symbolet  $\square$  refererer til hulstrukturen.

Både magnetit og maghemit er ferrimagnetisk ved stuetemperatur. Magnetit har overgangstemperatur ved  $T_C=839^{\circ}\text{K}$ , men er yderligere karakteriseret af Verweyovergangen ved  $T_V=119^{\circ}\text{K}$ , over hvilken der sker hurtige elektronhop mellem  $Fe^{2+}$ - og  $Fe^{3+}$ -ionerne i B-positionerne (Mørup, ref. B.16). Maghemit har overgangstemperatur ved  $T_C=950^{\circ}\text{K}$ .

Magnetit er sort, mens maghemit er rødbrun. Store partikler af maghemit kan forekomme sorte, men oftest med det rødbrune skær.

#### Goethit og lepidocrocit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ og $\gamma\text{-FeOOH}$ ).

Goethit og lepidocrocit er de hydrerede former af henholdsvis hematit og maghemit. I goethit danner FeOOH oktaederne uendelige dobbeltbånd, hvor båndene er kædet sammen af O-H-O bindinger (se figur 2a). FeOOH oktaederne i lepidocrocit er derimod arrangeret i komplexe dobbeltlag, bundet sammen af O-H-O bindinger, hvilket danner en mere åben struktur end goethit (se figur 2b).

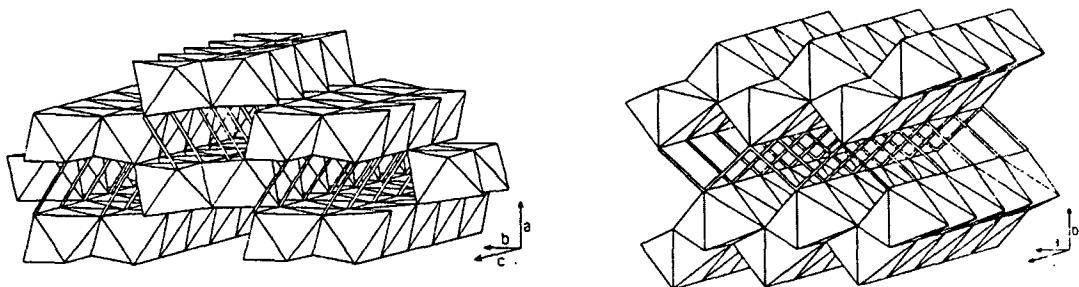


Fig. 2. Den oktaediske struktur af  
 $\alpha$ - og  $\gamma$ -FeOOH.  
(Fra Wells, ref. A.10)

Goethit er antiferromagnetisk med overgangstemperatur  $T_N=400^0\text{K}$ . Lepidocrocit er derimod paramagnetisk ved stuetemperatur, men overgår til en antiferromagnet ved en betydelig lavere temperatur  $T_N=73^0\text{K}$  end de øvrige jernoxider (Johnson, ref. B.10).

Goethit er gulbrun og kraftig som pigment, mens lepidocrocit har en karakteristisk lysorange farve. Især goethit kan i høje koncentrationer antage brunlige eller sorte farver, men bibrænder oftest det gulbrune skær.

### Akaganeit og feroxyhite ( $\beta$ -FeOOH og $\delta$ -FeOOH).

Der eksisterer yderligere 2 strukturelt forskellige ferrioxohydroxider: Akaganeit ( $\beta$ -FeOOH) og feroxyhite ( $\delta$ -FeOOH).

Akaganeit afviger fra den hexagonale eller kubisk tætpakkede O+OH struktur. Det menes at have tilsvarende struktur med hollandit ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>), der har tetragonal cellestruktur med åbne kanaler parallel med c-aksen. Akaganeit er ikke et rent oxohydroxit, idet clorid- eller fluoridioner, der er nødvendige for strukturens stabilitet, optages tilfældigt i disse kanaler.

Akaganeit er antiferromagnetisk under Neel-temperaturen  $T_N=290^{\circ}\text{K}$  (Johnson, ref. B.10).

Feroxyhite består af en tætpakket O+OH struktur, med ca. 80% af Fe<sup>3+</sup>-ionerne fordelt på oktaediske pladser og de resterende på tetraediske pladser. Celledimensionerne er relativ små ( $a_0=2,94\text{\AA}$  og  $c_0=4,49\text{\AA}$ ), og tætheden tillader kun en Fe<sup>3+</sup>-ion i enhedscellen (Dasgupta, ref. A.3).

Feroxyhite er ferro-/ferrimagnetisk med Curie-temperatur ved  $T_C=450^{\circ}\text{K}$ .

En mindre ordnet forbindelse,  $\delta'$ -FeOOH, adskiller sig fra  $\delta$ -FeOOH ved at være antiferromagnetisk eller en spin-glas (Madsen et.al., ref. B.14).

### Ferrihydrit ( $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$ ).

Ferrihydrits struktur er ikke entydig bestemt. Oxygenarrangementet menes at svare til hematit og med  $\text{OH}_2^-$ -substitutioner af oxygen. Der er også mindre jern på de oktaediske pladser, hvilket betyder større O/Fe-forhold. Ferrihydrit dannes i meget små sfæriske partikler (50-100 Å) med et meget stort overfladeareal, og oxidet fremstår som rustfarvet.

Da jernoxider i naturen ofte danner af oplosninger indeholdende et stort antal fremmede ioner, vil forskellige ioner blive inkorporeret i oxidstrukturen i varieret omfang.

Især Mn, Ti, Al og Si kan findes i betydelige mængder i jernoxiderne.

Bl.a. findes Al at substituere op til 30 mol% Fe i  $\alpha$ -serien (hematit og goethit), hvorved celleparametrene reduceres.

Det er også almindeligt at finde  $\text{Fe}^{3+}$ -substituerede  $\text{Fe}^{2+}$ -ioner i maghemit - typisk 5-15 % - hvilket giver en intermediær sammensætning, der ligger mellem magnetit og ren maghemit.

Tilsvarende kan betydelig mængde Ti indgå i såvel magnetit- som maghemitstrukturen, og derved give

anledning til kontinuerte relationer mellem dels magnetit ( $Fe_3O_4$ ) og ulvöspinel ( $Fe_2TiO_4$ ), og dels maghemit ( $\gamma-Fe_2O_3$ ) og en hypotetisk kubisk form af  $FeTiO_3$  ( $\gamma-FeTiO_3$ ). Disse intermediære sammensætninger kaldes henholdsvis titanomagnetit og titanomaghemit.

De strukturelle interrelationer mellem jernoxiderne kan forstås gennem topotaktiske transformationer. Heri forstås overgangen fra en krystallinsk fase til en anden, uden at den oprindelige krystalstruktur nedbrydes fuldstændig.

I almindelighed består topotaktiske ændringer af to dele; en geometrisk og en kemisk. Geometriske ændringer karakteriserer måden, hvorpå et gitter transformerer til et andet under bibeholdelse af det oprindelige strukturelle netværk. Kemiske ændringer indebærer muligheden af ordnede substitutioner, eller direkte at forøge/sænke atomtallet i enhedscellen.

Alle jernoxiderne, med undtagelse af  $\beta$ -FeOOH, er opbygget af tætpakkede oxygenlag som grundlæggende struktur, og det er måden, hvorpå disse oxygenlag er stablet, der karakteriserer det enkelte jernoxid.

Topotaktiske transformationer af jernoxider kan opdeles i to grene, der er karakteriseret ved deres udgangsstoffer. Disse er dels ferrohydroxid ( $Fe(OH)_2$ ), der har hexagonal tætpakket oxygenstruktur, og dels den såkaldte grønne rust, der er ustabile komplekser af ferrosalte.

Grøn rust danner ved tilsetning af alkalisalte i underskud til ferrohydroxid, og det indeholder blokke af både hexagonal og kubisk tætpakket oxygenstruktur.

Med disse udgangsstoffer kan jernoxiderne - undtagen  $\beta$ -FeOOH - dannes ved topotaktiske transformationer, der involverer henholdsvis oxidation og dehydrering.

Det følgende vil skitsere nogle af de centrale topotaktiske transformationer af jernoxider.

#### Topotaktiske produkter af ferrohydroxid.

Feroxyhite ( $\delta$ -FeOOH) danner på denne måde af ferrohydroxid under tilstedevarelse af kraftige oxidationsmidler, f.eks. hydrogenperoxid ( $H_2O_2$ ). Ved opvarmning dehydreres feroxyhite til hematit ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Goethit ( $\alpha$ -FeOOH) danner, hvis oxygen ledes igennem en stærk alkalisk opløsning af ferrohydroxid, og ved opvarmning omdannes goetit også til hematit.

Tilsvarende 2-trins topotaktiske reaktioner kan danne magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) af ferrohydroxid. Det sker ved inddampning af Fe(OH)<sub>2</sub> i oxygenfattigt miljø, hvor mellemproduktet er wüstit (FeO), der har kubisk tætpakket oxygenstruktur. Wüstit danner også af siderit (FeCO<sub>3</sub>) ved opvarmning til høj temperatur i oxygenfri atmosfære. Selvom FeCO<sub>3</sub> ikke er et jernoxid, er det her nævnt, fordi omdannelsen er topotaktisk.

### Topotaktiske produkter af grøn rust.

Når det meget ustabile grønne rust udsættes for luftens oxygen, omdannes det gennem en topotaktisk oxidation til lepidocrocit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ). Forsiktig opvarmning ( $<250^{\circ}\text{C}$ ) dehydrerer lepidocrocit til maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), der ved videre opvarmning omdannes til hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Transformationen af lepidocrocit til maghemit kan forstås relativt simpelt som afgivelse af  $\text{H}_2\text{O}$  ved, at dobbeltlagene i strukturen simpelthen klapper sammen (se fig. 3).

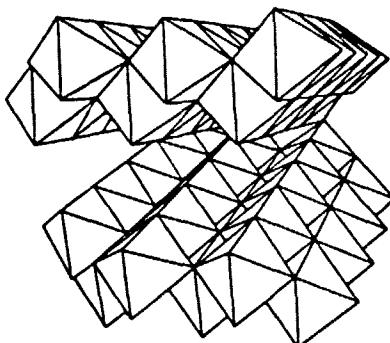


Fig. 3. Dehydrering af lepidocrosit.

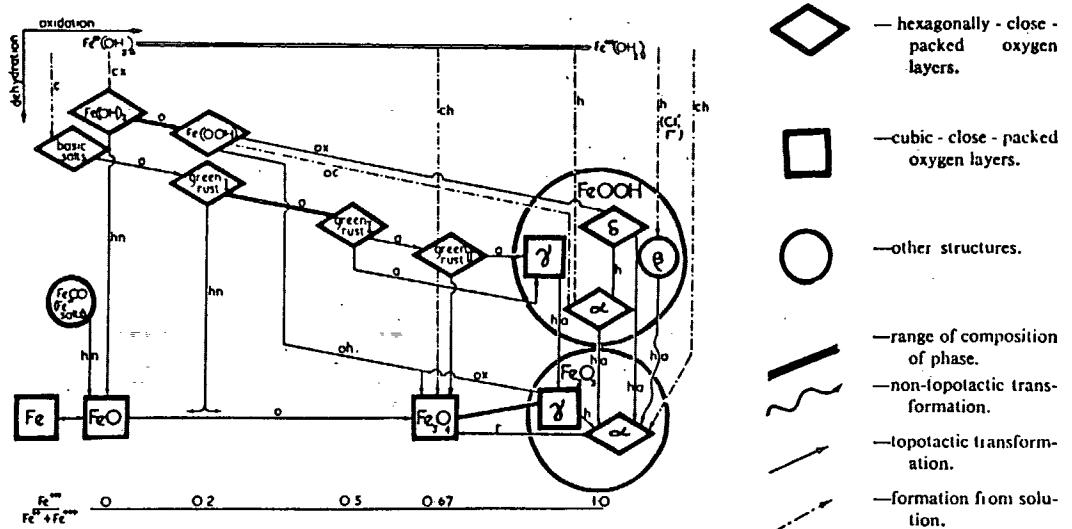
(Fra Giovanoli og Brütsch, Ref. A.7)

Helt tilsvarende, men ikke nær så anskuelige forhold gør sig gældende i transformationen:  $\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Fra grøn rust kan der under mere oxiderende betingelser direkte dannes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  eller  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Transformationen  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  sker ved opvarmning i luft. Naturligt magnetit synes imidlertid at foretrække en direkte omdannelse til hematit. Transformationen  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  er iøvrigt et eksempel på topotaktisk omdannelse, der ikke involverer tab eller forælgelse af stof, men kun en omstabilering af den tætpakkede oxygenstruktur (fra kubisk til hexagonal).

Alle de forgående omdannelser har været eksempler på topotaktiske transformationer. Undtagelsen er  $\beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , hvor dehydreringen kræver en fuldstændig strukturnedbrydning af  $\beta\text{-FeOOH}$ .

De omtalte topotaktiske interrelationer er sammenfattet i figur 4 som funktion af henholdsvis oxidations- og dehydreringsforhold.



**Fig. 4. Jernoxiders topoaktiske interrelationer.  
(Fra Dasgupta, ref. A.3)**

Jernoxidernes dannelsesprocesser dækker over bl.a. oplosning og udfældning, hydrolyse, komplexdannelse, oxidation, reduktion og dehydrering.

Især Fe-koncentrationen, hydrogenionkoncentrationen pH, oxidationspotentialet Eh, og temperaturen er afgørende faktorer for hvilke processer, der er dominerende.

Omdannelser, der involverer oplosning og re-udfældning, er mest hyppige, mens topotaktiske omdannelser er mere sjeldne. Det skyldes, at mange topotaktiske transformationer kræver betingelser, der er vidt forskellige fra de i naturen forekommende, f.eks. temperaturer  $>100^{\circ}\text{C}$  eller stærkt alkaliske betingelser.

#### Goethit-hematit.

Goethit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) er det hyppigst forekommende jernoxid i jorde. Det findes i næsten alle jordbundstyper og klimatiske regioner, men det er mest udbredt i fugtigere og/eller køligere områder.

Goethit dannes primært ved langsom hydrolyse af oplosninger af ferrisalte under betingelser, hvor goethits oploselighedsprodukt er overskredet. Hvis hydrolysen er hurtig, dannes istedet ferrihydrit, når det relativt høje oploselighedsprodukt er nået. Goethit kan således også dannes ved oplosning af ferrihydrit.

Hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) er det næst-hyppigst forekommende jernoxid. I modsætning til goethit er hematit ikke indeholdt i jorde, der er relativt nydannede under fugtigt, tempereret klima, f.eks. nord- og mellem-Europa og det nordamerikanske kontinent.

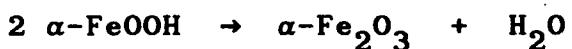
Under varmere klima er hematit derimod meget udbredt. Temperaturen er tilsyneladende en vigtig faktor for hematitdannelse. Hematit og goethit forekommer ofte sammen i mere intermediære områder.

Ferrihydrit synes at være en nødvendig forudsætning for dannelse af hematit, og hematitdannelse er derfor i konkurrence med goetit ved hydrolyse i oplosninger af ferrisalte. Da oploseligheden af ferrihydrit vokser med aftagende pH, så vokser også goethitdannelsen på bekostning af hematit.

Hematitdannelse er derimod favoriseret af høj temperatur og høj koncentration af ferrihydrit. Det er faktorer, der væsentligt bidrager til udfældelse og dehydrering af ferrihydrit.

Dehydrering af goethit til hematit som topotaktisk transformation sker derimod ikke i naturen. Omdannelsen vil kun ske ved oplosning og re-udfældning, men kun i ekstreme tilfælde, da goetit og hematit begge er meget tungtopløselige.

Termokemiske beregninger af Gibbs frie energi på reaktionen



giver som resultat, at hematit er en lidt mere stabil fase end goethit for partikelstørrelser <760Å, hvorimod goethit er mere stabil for større partikler. I naturen er disse oxidpartikler ofte mindre end 760Å, men topotaktiske \*omdannelser sker ikke, sandsynligvis fordi Fe-systemet ikke er i ligevægt.

Lepidocrocit - maghemit - magnetit.

Lepidocrocit ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ) forekommer mindre hyppigt i jordbunden end goethit og hematit, og det er begrænset til hydromorfe områder. Lepidocrosit er almindelig i såkaldte gleys, der er våde, mørke jorde, især med højt lerindhold og karakteriseret ved at være svagt reducerende. Derimod er det ikke fundet i carbonatholdig hydromorf jord, hvor der istedet dannes goethit. Lepidocrocit og goethit forekommer ofte sammen.

Også i naturen dannes lepidocrocit af de ustabile ( $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ )-hydroxyl kompleks (grøn rust).

Når Eh er tilstrækkelig lav, vil der være flere frie  $\text{Fe}^{2+}$ -ioner end  $\text{Fe}^{3+}$ -ioner i jorden på grund af en langt

lavere hydrolysekonstant af den første. I oxygenfattigt miljø vil de udfælde som ferro- eller ferrihydroxider. Ved neutral pH vil der derimod udfældes grøn rust, siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) eller ferrosulfat afhængig af pH,  $\text{CO}_2$ -partialtrykket og  $\text{SO}_4^{2-}$ -koncentrationen.

Ved ingen eller lav  $\text{CO}_2$ -partialtryk er dannelse af grøn rust farvoriseret af lav Eh, høj pH og høj total Fe-koncentration. Lepidocrocit dannes heraf ved hurtig (topotaktisk) oxidation, hvor den grønne rust vil blive fuldstændig oxideret før delvis dehydrering. Høje  $\text{CO}_2$ -koncentrationer i luften fører derimod til dannelse af goethit, ligesom siderit-holdige jorde gør det.

Endvidere hæmmes lepidocrocit-dannelsen af silikater, mens den øges af  $\text{Fe}^{2+}$ -ioner i opløsning.

Transformationen af lepidocrocit til det mere stabile goethit sker via opløsning og re-udfældning, men kun meget langsomt.

Maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) forekommer især i højt forvitret jorde under tropisk og subtropisk klima, f.eks. Hawaii, Australien, Afrika og Indien. Det er imidlertid også registreret i jorde i mere tempererede områder som f.eks. i Holland, Tyskland, Japan, Sovjetunionen og Canada.

Maghemit danner også ved topotaktiske processer af de grønne rust-komplekser. Maghemit er her farvoriseret frem for lepidocrocit ved langsom oxidation, høj temperatur ( $20-40^{\circ}\text{C}$ ), højere pH (indenfor pH 6-8) og højere total Fe-koncentration.

Dehydreringsraten skal derfor være større end oxidationsraten, hvilket er grundet til den relativ hyppigere forekomst af maghemit i varmere klima-områder.

En tilførelse af  $\text{Fe}^{2+}$ -ioner fra forvitret primær silikat synes at fremme maghemit-dannelsen.

Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) er muligvis et intermediært produkt under maghemit-dannelse, og maghemit danner sandsynligvis også ved oxidation af magnetit i luft, udeover ved dehydrering af lepidocrocit.

Fremmede ioner i oplosning under dannelsen af jernoxider kan have stor indflydelse på mineraldannelsen.

Dette gælder især organiske forbindelser og mikroorganismer. De sidste udnytter bl.a.  $\text{Fe}^{3+}$ -oxider som elektron-acceptorer, og reducerer derved  $\text{Fe}^{3+}$  til  $\text{Fe}^{2+}$ , der er mere oploselig. Da  $\text{Fe}^{2+}$ -ioner forøger oploselighedsraten betydeligt af metastabile  $\text{Fe}^{3+}$ -oxider, så sker der en forskydning mod mere stabile jernoxider, f.eks.

ved omdannelserne  $\text{Fe}_5(\text{O}_4\text{H}_3)_3$  (ferrihydrit)  $\rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$  og  $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$ .

Høje koncentrationer af carboxylsyrer, f.eks. citrat, er særlig effektiv til at hæmme dannelsen af ferrihydrit og dermed velkristalliserede oxider, f.eks. hematit. Høj koncentration af organiske forbindelser komplex-danner den frigjorte Fe, og forhindrer derved dannelse af ferrihydrit, der er en forudsætning for hematit-dannelse.

Hvis det organiske stof derimod hurtigt oploses ved f.eks. højere temperatur, neutral pH (carbonat-holdig jord) og god lufttilførelse, bliver den frigjorte Fe ikke øjeblikkelig komplexbundet, og ferrihydrit og dermed hematit kan dannes.

Figur 5 giver afslutningsvis en oversigt over de vigtigste dannelsesprocesser for jernoxider.

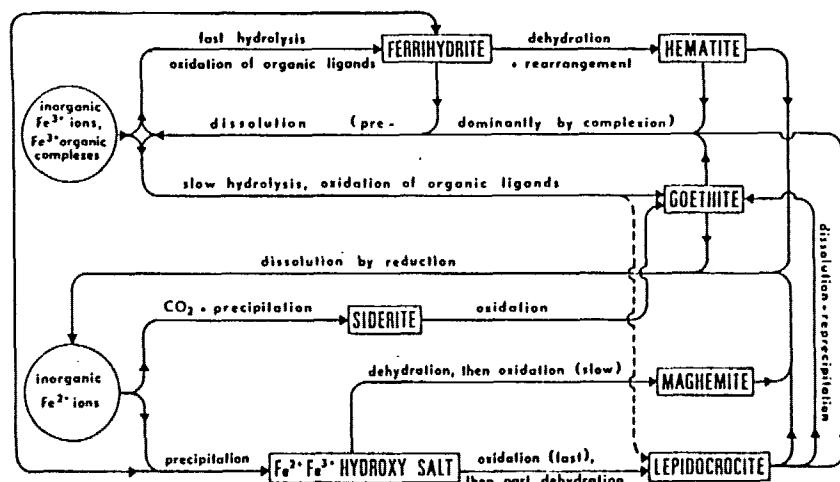


Fig. 5. Dannelse af jernoxider.

(Fra Schwertmann et.al., ref. A.9)

REFERENCER.

- A.1      **Bernal, Dasgupta og Mackay:**  
Oriented transformations in ironoxides and hydroxides.  
(Nature, bind 180 (1957), p.646-647)
- A.2      **Bernal, Dasgupta og Mackay:**  
The oxides and hydroxides of iron and their structurel inter-relationships.  
(Clay. Miner. Bull., bind 4. (1959). p.15-30)
- A.3      **Dasgupta:**  
Topotactic transformations in iron oxides and oxohydroxides.  
(Ind. J. Phys., bind 35 (1961). p.401-419)
- A.4      **Deer, Howie og Zussman:**  
Rock-Forming Minerals. Vol. 5 - non-silicates  
(Longmans, 1961)
- A.5      **Feitknecht:**  
Einfluss der teilchengrösse auf den mechanismus von Festkörperreaktionen.  
(Pure and Appl. Chem., bind 9 (1964).  
p.423-440)

- A.6 Giovanoli og Brütsch:  
Dehydration of  $\gamma$ -FeOOH: Direct observation of  
the mechanism.  
(Chemia, bind 28 (1974), p.188-191)
- A.7 Giovanoli og Brütsch:  
Kinetics and mechanism of the dehydration of  
 $\gamma$ -FeOOH.  
(Thermochimica Acta, bind 13 (1975), p.15-36)
- A.8 Klein og Hurlbut:  
Manual of Mineralogy.  
(John Wiley & Sons, 1985, 20th ed.)
- A.9 Schwertmann og Taylor:  
Ironoxides, i Minerals in Soil Environments  
(ed. Dixon og Weed, p.145-180).  
(Soil Science Society of America, 1977)
- A.10 Wells:  
Structural Inorganic Chemistry.  
(Oxford, 1962, 3rd ed.)

APPENDIX B.MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI.

Mössbauereffekten kan beskrives som rekylfri emission og absorption af lavenergetisk  $\gamma$ -stråling fra kerner i kondenseret stof, og den er beskrevet fyldigt af mange forfattere (se f.eks. Greenwood og Gibb, ref. B.9 eller Bancroft, ref.B.2).

Mössbauerspektroskopি udmærker sig ved evnen til at detektere meget små ændringer i vekselvirkningsenergier mellem Mössbauerkernen og det omgivende elektron-system (hyperfinvekselvirkninger). Mössbauerisotopen  $^{57}\text{Fe}$  udgør 2.14% af naturligt forekommende jern, og da jern er et af de hyppigst forekommende grundstoffer i naturen, så har Mössbauerspektroskopи med  $^{57}\text{Fe}$  haft en særlig udbredt interesse.

Dette appendix vil kun kort skitsere Mössbauereffekten med  $^{57}\text{Fe}$  og de tilhørende spektrale parametre. Derimod vil det lægge vægt på Mössbauerspektroskopи anvendt som fingerprint-teknik på jernoxider, samt en beskrivelse af superparamagnetisk relaxation, der er karakteristisk for mikrokristaller af jernoxider.

B.1MÖSSBAUEREFFEKten.

Når rekylenergien ved emission af  $\gamma$ -stråling er af samme størrelsesorden eller mindre end typiske fononenergier ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  eV), så vil der eksistere en endelig sandsynlighed for, at  $\gamma$ -strålingen udsendes rekylfrit - dvs. rekylet optages af hele krystalgitteret.

Dette ses af udtrykket for rekylenergien:

$$E_R = \frac{E_\gamma}{2Mc^2} \quad (1)$$

hvor  $E_\gamma$  er  $\gamma$ -energien,  $c$  er lyshastigheden, og  $M$  er massen af partikelsystemet, der optager rekylet.

Rekylfri emission og absorption.

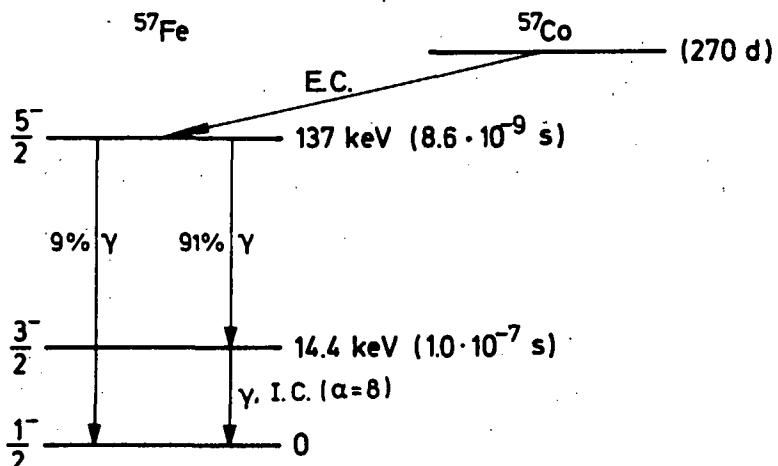
Den del af  $\gamma$ -strålingen, der emitteres rekylfrit kaldes *f-faktoren* (Debye-Waller faktoren), og den afhænger derfor af rekylenergien  $E_R$ , kernens fononenergi  $\hbar\omega$ , og dermed af temperaturen  $T$ .

Til en 1. ordens tilnærmelse er f-faktoren givet ved:

$$f = 1 - \frac{E_R}{\hbar\omega} \quad (2)$$

$\gamma$ -stråling med Mössbauerkernen  $^{57}\text{Fe}$  tilvejebringes ved

radioaktivt henfald fra  $^{57}\text{Co}$ , der er inplanteret i et veldefineret krystalgitter, f.eks. Rh. Figur 1 viser henfaldsskemaet for  $^{57}\text{Co}$ , samt andre relevante parametre.



Transition energy	$E_0 = 14.413 \text{ keV}$
Mean life time of exct. level	$\tau = 141.1 \text{ ns}$
Natural width of exct. level	$\Gamma = 4.651 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$
Resonance width	$2\Gamma = 0.1940 \text{ mm/s}$
Coeff. of internal conv.	$\alpha = 8.2$
Resonance cross section	$\sigma_0 = 2.566 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2$
Recoil energy	$R = 1.957 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$
Natural abundancy	$a = 2.19\%$
Quadrupole moment of exct. level	$Q = + 0.19 \text{ b}$
Diff. in av. nucl. charge radius	$2\Delta R/R = - 18 \cdot 10^{-4}$
g-factor of exct. level	$g_e = \mu_e/I_e\beta_n = -0.1032$
g-factor of grnd. level	$g_g = \mu_g/I_g\beta_n = +0.1808$

Fig. 1. Henfaldsskema for  $^{57}\text{Co}$   
og  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer-data.  
(Fra Knudsen, ref. 1.8)

Mössbauerspektroskopi med  $^{57}\text{Fe}$  udnytter overgangsenergien  $E_0 = 14.4 \text{ keV}$  mellem 1. eksiterede tilstand ( $I=3/2$ ) og grundtilstanden ( $I=1/2$ ) i  $^{57}\text{Fe}$ -kernen. Svarende hertil er rekylenergien ved udsendelse af  $\gamma$ -stråling af størrelsesordenen  $10^{-3} \text{ eV}$ , og derfor tilstrækkelig lille til en betydelig rekylfri f-faktor.

#### Resonant absorption.

Tilstanden  $I=3/2$  har en middellevetid  $\tau$  af størrelsesordenen  $10^{-7} \text{ s}$ , hvorfor den naturlige liniebredde er

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \approx 4,65 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$$

$\gamma$ -strålingen emitteres derfor i principippet som en meget skarp energi, og sandsynligheden for resonant absorption mellem kilde og absorber er normalt forsvindende.

I Mössbauerspektroskopi anvendes derfor en bevægelig kilde, der Doppler-forskyder  $\gamma$ -energien med størrelsen

$$\Delta E \approx \frac{v}{c} E_0$$

hvor  $v$  er kildens hastighed relativt til absorberen (se figur 2), og som er af størrelsesordenen  $\text{mm/s}$ .

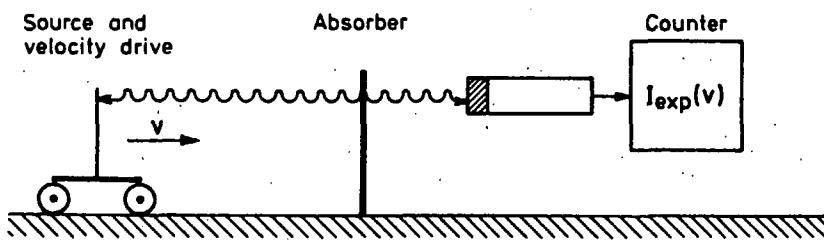


Fig. 2. Mössbauer-opstilling.  
(Fra Knudsen, ref. 1.8)

Med konstant acceleration for kilden gives mulighed for resonant absorption, og en proportionaltæller registrerer strålingsintensiteten som funktion af Doppler-for skydningen i en multikanalanalysator. Mössbauerspektret kan derved vise en eller flere absorptionslinier.

Formen af en absorptionslinie vil for tilstrækkelig tynde absorbere - i praksis  $2.5 \text{ mg Fe pr. cm}^2$  pr. linie - være udtrykt ved en Lorentz-form:

$$I(E) = I_B - \frac{I_0}{\left(1 + \frac{E-E_0}{\Gamma_{ex}}\right)^2} \quad (3)$$

hvor  $I_B$  er baggrundsintensiteten langt fra absorptionslinien,  $I_0$  er intensiteten ved overgangsenergien  $E_0$  og  $\Gamma_{ex}$  er den eksperimentelle liniebredde.

MÖSSBAUER-PARAMETRENE.

Den Hamilton'ske energi  $H$  for en kerne i et krystalgitter kan skrives som en sum af energien for den frie kerne  $H_0$  og pertubationsenergier mellem kernen og det omgivende elektron-system.

Mössbauerspektroskopi giver information om 3 grund-læggende typer vekselvirkninger

$$H = H_0 + E_0 + M_1 + E_2$$

hvor  $E_0$  og  $E_2$  er henholdsvis elektrisk monopol- og quadrupolvekselvirkning, og  $M_1$  er magnetisk dipol-vekselvirkning.

De 3 vekselvirkninger er bestemt af dels kerneparametre, der er konstant for en given Mössbauerkerne, og dels det omgivende elektron-system, der definerer kernens strukturelle omgivelser.

Isomerskift.

Den elektriske monopolvekselvirkning er karakteriseret ved Coulombvekselvirkningen mellem kernen og de elektroner, der har en endelig sandsynlighed for at befinde på kernens plads (s-elektroner). I Mössbauerspektroskopi giver det anledning til en lille forskydning i

energiniveauerne, der måles som det kemiske isomerskift  $\delta$  (se figur 3).

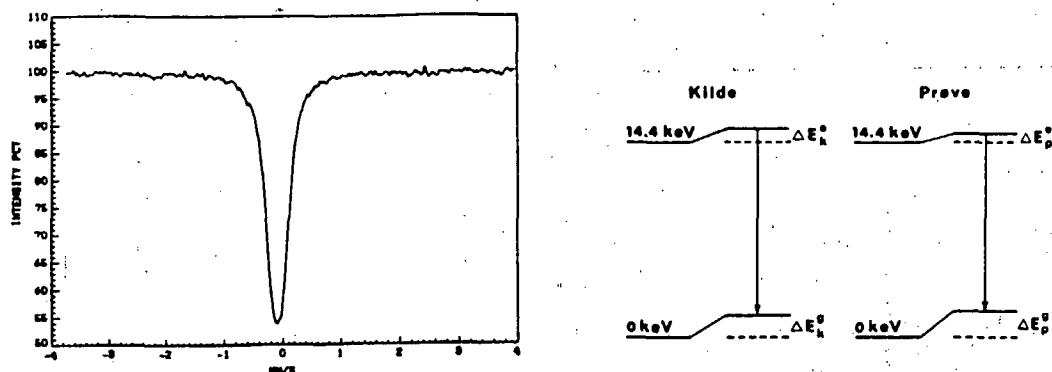


Fig. 3. Isomerskift.

(Fra Christiansen et.al., ref. B.5)

Isomerskiftet skyldes forskelle i den elektroniske ladningstæthed mellem kilde og absorber, og det kan udtrykkes ved:

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Ze^2 (|\Psi_a(0)|^2 - |\Psi_s(0)|^2) (\langle R_e^2 \rangle - \langle R_g^2 \rangle) \quad (4)$$

hvor  $|\Psi(0)|^2$  er s-elektrontætheden på kernens plads for henholdsvis absorber (a) og kilde (s), og  $\langle R^2 \rangle$  er middelværdien af kvadratet på kerneradius for henholdsvis eksiteret (e) og grundtilstand (g).

Da forskelle i kerneradius  $\delta R = R_e - R_g$  er meget små, kan isomerskiftet istedet udtrykkes:

$$\delta = \frac{2\pi}{3} Ze^2 R^2 \frac{2\delta R}{R} (|\Psi_a(0)|^2 - C) \quad (5)$$

hvor C er en karakteristisk konstant for kilden.

For  $^{57}\text{Fe}$  er  $\frac{2\delta R}{R} = -18 \cdot 10^{-4}$ , hvilket betyder, at isomerskiftet er aftagende med voksende  $|\psi_a(0)|^2$ .

### Quadrupolopsplitning.

Den elektriske quadrupolvekselvirkning er karakteriseret ved vekselvirkningen mellem kernens quadrupolmoment og den elektriske feltgradient (EFG):

$$\text{EFG} = \nabla E = - \begin{vmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{vmatrix} \quad (6)$$

hvor E er det elektriske felt på kernens plads, og  $V_{ij}$  er de tilhørende Laplace-komponenter af potentialet.

Vekselvirkningen giver anledning til en delvis opsplitning af energiniveauerne i kernen for  $I > 1/2$ , som følge af asymmetrisk elektronfordeling. Den 1. eksiterede tilstand i  $^{57}\text{Fe}$ -kernen ( $I=3/2$ ) splitter op i 2 niveauer, svarende til kvantetallene  $m_e = \pm 3/2$  og  $m_e = \pm 1/2$ , mens grundtilstanden ( $I=1/2$ ) forbliver uændret (se figur 4).

Der er derfor 2 mulige overgange, og det giver anledning til 2 linier i Mössbauerspektret.

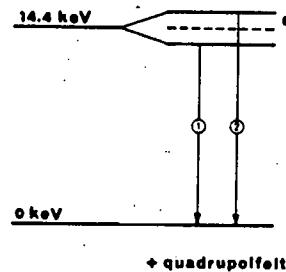
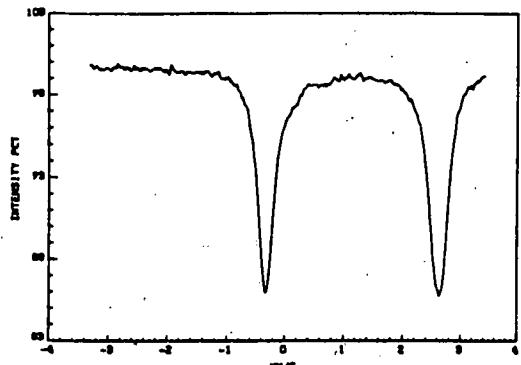


Fig. 4. Quadrupolopsplitning.  
(Fra Christiansen et.al., ref. B.5)

Intensiteten af de 2 absorptionslinier i spektre af polykristallinske absorbere forholder sig i principippet 1:1. Der optræder imidlertid ofte relative intensitetsforskelle som følge af anisotrop  $\gamma$ -stråling (Goldanskii-Karyagin effekten).

Quadrupolopsplitningen kan udtrykkes ved:

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 q Q \sqrt{1 + \eta^2 / 3} \quad (7)$$

hvor  $Q$  er kernens quadrupolmoment,  $e$  er protonladningen,  $q = V_{zz}$  er z-komponenten af EFG og  $\eta = (V_{xx} - V_{yy}) / V_{zz}$  er en asymmetriparameter.

$$\Delta = \frac{1}{2} e^2 qQ \quad (8)$$

For  $^{57}\text{Fe}$  er  $Q = +0,19$  barns, og derfor er quadrupol-opsplitningen voksende med z-komponenten af EFG.

Ladningsfordelingen, der er ansvarlig for EFG, kan udtrykkes ved et bidrag af dels Mössbauerkernens valens-elektroner  $q_{\text{val}}$ , og dels ladningerne af de omkringliggende atomer  $q_{\text{latt}}$ , således at

$$q = (1 - \gamma_\infty)q_{\text{latt}} + (1 - R)q_{\text{val}} \quad (9)$$

hvor  $\gamma_\infty$  og  $R$  er de såkaldte Sternheimer-faktorer, der udtrykker graden af anti-afskærming.  $\gamma_\infty$  er ofte ret stor ( $\gamma_\infty \approx -10$  er ikke ualmindelig), mens  $R$  oftest er mindre end 1 (for  $^{57}\text{Fe}$  er  $R \approx 0,2-0,3$ ). Sternheimer-faktorerne påvirker derfor ikke fortægnene af  $q_{\text{latt}}$ - og  $q_{\text{val}}$ -leddene.

#### Magnetisk opsplitning.

Den magnetiske dipolvekselvirkning er karakteriseret af vekselvirkningen mellem kernens magnetiske dipolmoment og et magnetfelt  $H$  på kernens plads.

Vekselvirkningen giver anledning til en fuldstændig opsplitning af kernens energiniveauer, der ændres med energien:

$$E_m = -g \cdot \mu_N \cdot m \cdot H \quad (10)$$

hvor  $g$  er det gyromagnetiske forhold, og  $\mu_N$  er kerne-magnetonen.

I  $^{57}\text{Fe}$  splitter grundtilstanden ( $I = 1/2$ ) op i 2 niveauer, mens den 1. eksiterede tilstand ( $I = 3/2$ ) splitter op i 4 niveauer. Ifølge udvalgsreglen  $\Delta m = 0, \pm 1$  er der derfor 6 mulige overgange, hvilket giver anledning til et spektrum med 6 symmetriske absorptionslinier.

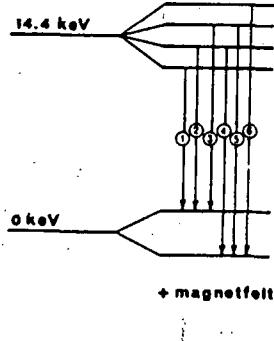
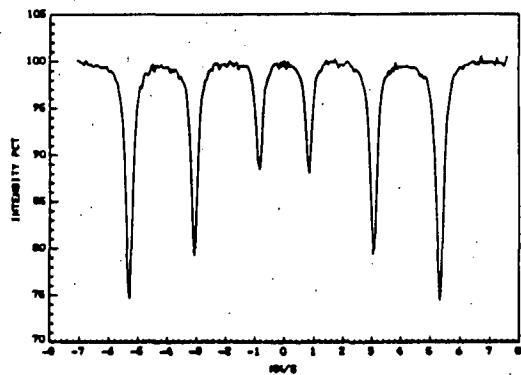


Fig. 5. Magnetisk opsplitning.  
(Fra Christiansen et.al., ref. B.5)

Forkellen mellem energiniveauerne er da:

$$\Delta E = |g| \mu_N H = \pi |\Omega_I| \quad (11)$$

hvor  $|\Omega_I|$  er størrelsen af Larmor frekvensen for kerrens magnetiske moment i tilstanden I.

I polykrystallinske absorbere forholder linieintensiteterne sig som 3:2:1:1:2:3.

B.3

MÖSSBAUERSPEKTROSKOPI AF JERNOXIDER.

Langt de fleste jernoxider (og -silikater) er paramagnetiske, og valenselektronerne for  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ) og  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) er derfor fordelt i høj-spin konfigurationer, dvs. med flest mulige uparrede elektroner i de 5 d-orbitaler ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$ ,  $d_{z^2}$  og  $d_{x^2-y^2}$ ). som vist på figur 6.

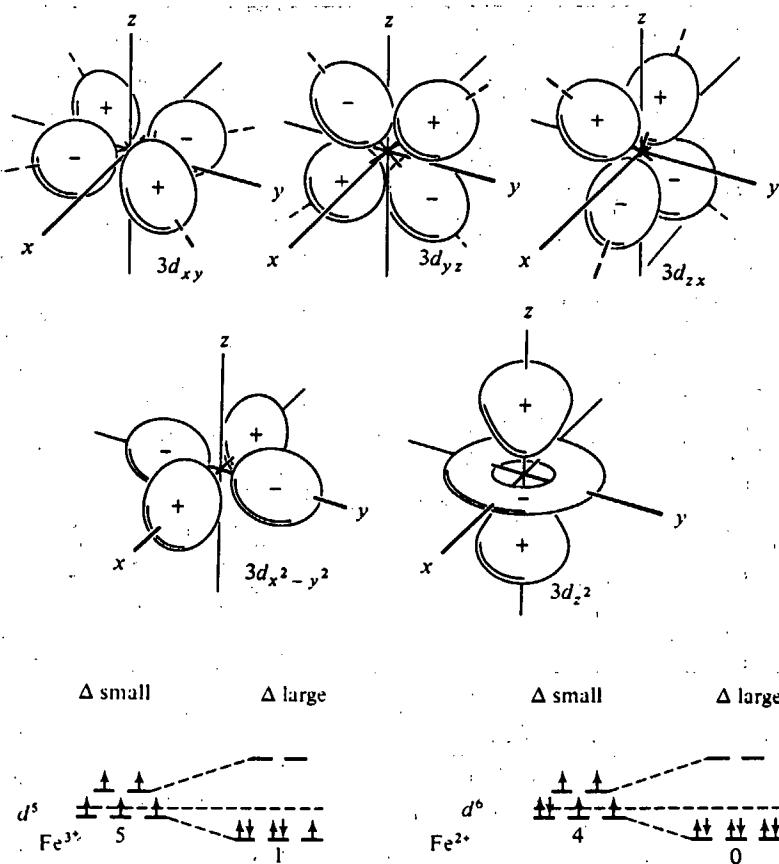


Fig. 6. De 5 d-orbitaler, og spinkonfigurationer i et stort og lille krystalfelt  $\Delta$ .  
(Fra Waser et.al., ref. B.20)

Krystalfeltopsplitningen Å er en følge af afvigende kubisk symmetri, der er stabiliseret af iontiltrækningen.

Spinkonfigurationen gør det nemt med Mössbauerspektroskopi at skelne imellem høj-spin  $\text{Fe}^{3+}$ - og  $\text{Fe}^{2+}$ -forbindelser, dvs. oxidationstilstanden, og det viser sig tillige at være relativt nemt at bestemme koordinationstallet til Fe-ionen.

#### Jernoxiders isomerskift.

I det isomerskiftet er bestemt af tætheden af s-elektroner på kernens plads, er der 2 mekanismer, der kan føre til ændringer i elektrontætheden.

Direkte ændringer af 4s-elektrontætheden forekommer i molekylorbitaler, hvor 3d-elektroner eksiteres til 4s-tilstanden, og effekten er derfor kun betydende for lav-spin forbindelser med bindinger af høj kovalent karakter.

Derimod er inddirekte ændringer i s-elektrontætheden betydende for høj-spin Fe-forbindelser. Det sker ved ændringer i 3d-tilstanden, og er en følge af, at 3s-elektroner har en endelig sandsynlighed for at befinde sig i en større afstand fra kernen end 3d-elektronerne. Det frastødende potentielle imellem 3d- og 3s-elektroner er da ansvarlig for, at 3s-orbitalen bliver mere

udstrakt med antallet af 3p-elektroner, og giver dermed anledning til en mindre ladningstæthed ved kernen.

Da  $\frac{\delta R}{R}$  er negativ for  $^{57}\text{Fe}$ , så har  $\text{Fe}^{2+}$  ( $3d^6$ ) større isomerskift end  $\text{Fe}^{3+}$  ( $3d^5$ ).

Udover oxidationstilstanden giver isomerskiftet også direkte information om koordinationstallet. Med aftagende koordinationstal vokser graden af bindingernes kovalente karakter, hvilket fjerner elektrontætheden fra kernen.

Isomerskiftet aftager derfor med koordinationstallet.

På figur 7 ses sammenhængen mellem isomerskift og koordinationstal for Fe-forbindelser i forskellig oxidationstrin og spin-konfigurationer.

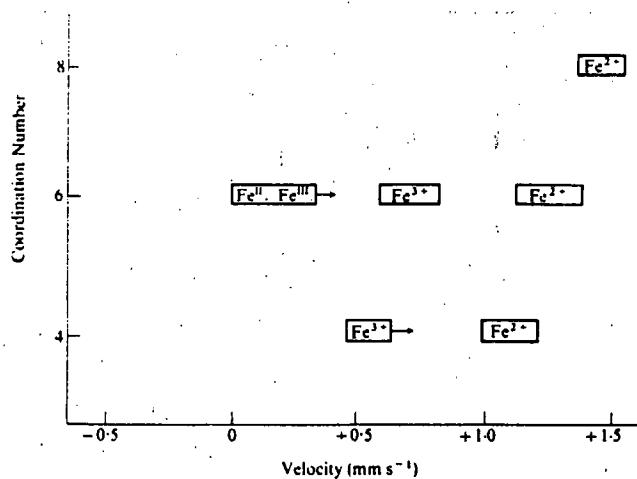


Fig. 7. Sammenhæng mellem isomerskift og koordinationstal for Fe-forbindelser (isomerskift relativt til Fe-metal). (Fra Bancroft, ref. B.2)

Lav-spin  $\text{Fe}^{\text{II}}$  og  $\text{Fe}^{\text{III}}$  er derimod ikke entydigt separeret i isomerskift med oxidationstilstanden og koordinationstallet.

#### Jernoxiders quadrupolopsplitning.

Bidraget til z-komponenten af EFG,  $V_{zz}$ , fra de fem 3d-bølgefunktioner fremgår af figur 8.

Wavefunction	$V_{zz}^*$
$d_z^2$	4/7
$d_{x^2-y^2}$	-4/7
$d_{xy}$	-4/7
$d_{xz}$	2/7
$d_{yz}$	2/7

\*in units of  $e \langle r^{-3} \rangle$ , where e is the charge of an electron and  $\langle r^{-3} \rangle$  is the mean value of  $r^{-3}$  for the 3d orbitals.

Fig. 8. Bidraget til  $V_{zz}$  for en elektron i hver af 3d-orbitalerne med  $\eta=0$ .  
(Fra Goodman, ref. B.8)

Heraf ses, at  $q_{\text{val}}^+$ -leddet i ligning (9) er nul for høj-spin  $\text{Fe}^{3+}$ -forbindelser (1 elektron i hver 3d-orbital) og for lav-spin  $\text{Fe}^{\text{II}}$ -forbindelser (2 elektroner i hver af  $3d_{xy}$ -,  $3d_{yz}$ - og  $3d_{zx}$ -orbitalerne). Derimod er  $q_{\text{val}}^+$ -leddet forskellig fra nul for høj-spin  $\text{Fe}^{2+}$ -forbindelser (høj-spin  $\text{Fe}^{3+} + 1$  elektron) og for lav-spin  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -forbindelser (lav-spin  $\text{Fe}^{\text{II}} \div 1$  elektron).

For  $\text{Fe}^{3+}$ -forbindelser, hvor  $q_{\text{val}} = 0$ , er quadrupolosplitningen givet af  $q_{\text{latt}}$ , og voksende afvigelse fra oktaedisk symmetri omkring  $\text{Fe}^{3+}$ -ionen vil da give øget quadrupolosplitning.

I modsætning hertil giver  $\text{Fe}^{2+}$ -forbindelser anledning til et stort  $q_{\text{val}}$ -led med små afvigelser fra oktaedisk symmetri, og det resulterer i en betydelig quadrupolosplitning.

$q_{\text{latt}}$ -leddet er meget følsom for Fe-positionen og dermed koordinationstallet. I  $\text{Fe}^{2+}$ -forbindelser, hvor  $q_{\text{val}}$  og  $q_{\text{latt}}$  er af modsat fortegn, og  $q_{\text{latt}}$ -leddet er større end  $q_{\text{val}}$ -leddet, aftager quadrupolosplitningen med voksende afvigelse fra kubisk symmetri.

Figur 9 viser sammenhængen mellem quadrupolosplitning og koordinationstal for Fe-forbindelser i forskellig oxidationstrin og spin-konfigurationer.

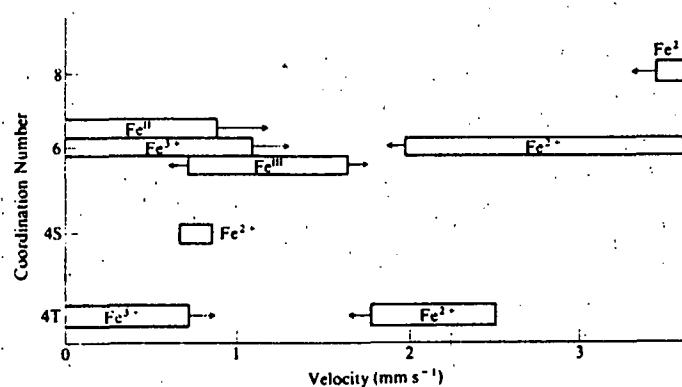


Fig. 9. Sammenhæng mellem quadrupolosplitning og koordinations-tal for Fe-forbindelser.  
(Fra Bancroft, Ref. B.2)

Tilsvarende isomerskiftet er der ikke nogen udpræget separation af lav-spin Fe<sup>II</sup>- og Fe<sup>III</sup>-forbindelser i quadrupolopsplitningen.

Sammenfattende Mössbauerparametre for jernoxider.

Figur 10 giver en oversigt over eksperiment fundne Mössbauerparametre af jernoxider ved stuetemperatur og ved flydende kvælstofs temperatur.

	$\delta$ (mm/s)		$\Delta$ (mm/s)		B (T)		Ref.
	300°K	77°K	300°K	77°K	300°K	77°K	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.36	0.48	0.12	-0.22	51.6	52.7	B.8
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	0.25 0.39		(-0.10) (0.10)		50.2 50.3		B.4 B.8
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.37 0.77 0.27 0.59 0.52 0.71 1.20		-0.05 0.50 -0.02 0.95 -2.62		51.1 53.3 49.3 51.6 46.0 47.3 37.4		B.8 B.9
$\alpha\text{-FeOOH}$	0.37	0.48	-0.15		38.4	50.4	B.8 B.9
$\beta\text{-FeOOH}$	0.37 0.38	0.52 0.48 0.48	0.55 0.95		0 0	47.3 46.3 43.7	B.8
$\gamma\text{-FeOOH}$	0.30	0.48	0.54	0.55	0	0	B.8 B.9
$\delta\text{-FeOOH}$	0.36			0	42.0	53.0	6.4 B.17

Isomerskift er relativt til Fe-metal.

Fig. 10. Isomerskift  $\delta$ , quadrupolopsplitning  $\Delta$  og magnetisk hyperfinfelt B ved 300°K og 77°K for de almindeligst forekommende jernoxider.

Ved stuetemperatur er  $\beta$ - og  $\gamma$ -FeOOH paramagnetisk, mens de øvrige jernoxider er magnetisk ordnede. Videre er kun  $\gamma$ -FeOOH paramagnetisk ved flydende kvælstofs temperatur.

$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> og Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> er karakteriseret ved 2 forskellige magnetisk ordnede pladser. I  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> er Fe<sup>3+</sup> fordelt mellem oktaediske og tetraediske pladser (B- og A-positioner).

Ved stuetemperatur er de tetraediske pladser i Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> besat af Fe<sup>3+</sup>, mens Fe<sup>3+</sup> og Fe<sup>2+</sup> fordeler sig ligeligt på de oktaediske pladser. Under Verwey-temperaturen lokaliseres både Fe<sup>3+</sup> og Fe<sup>2+</sup> i hver 2 oktaediske pladser, hvilket giver anledning til i alt 5 hyperfinfelter.  $\beta$ -FeOOH har kun en strukturel plads for Fe<sup>3+</sup>, og de observerede magnetiske hyperfinfelter tillægges derfor forskellig arrangement af halogenid-ioner i lagmellemrummene.

I magnetisk ordnede mikrokristaller med dimensioner af størrelsesordenen 100 Å optræder ofte superparamagnetisk relaxation med relaxationstider mellem  $10^{-7}$ - $10^{-11}$  s. Derfor er Mössbauerspektroskopi af mikrokristaller meget følsom overfor disse relaxationsfænomener, hvor den karakteristiske tid for Mössbauermålingen er  $\tau_0 \approx 2,5 \cdot 10^{-9}$  s.

Superparamagnetisk relaxation kan opfattes som fluktuationer i magnetiseringsretningen i magnetisk ordnede mikrokristaller, og den vil derfor mere eller mindre føre til et kollaps af krystallens remanente magnetisering.

#### Den magnetiske anisotropi-energibarriere.

Små magnetisk ordnede partikler, der er mindre end en kritisk størrelse  $d_{SD}$ , består kun af et enkelt magnetisk domæne, og de lette magnetiseringsretninger er bestemt af den totale magnetiske anisotropienergi.

Anisotropienergien kan for ikke-aksesymmetriske partikler til en 1. ordens tilnærmelse udtrykkes ved:

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta \quad (12)$$

hvor  $K$  er anisotropikonstanten,  $V$  er partikelvolumen, og  $\theta$  er vinklen mellem den faktiske og en af de lette magnetiseringsretninger.

Det ses, at anisotropienergien har minimum i  $\theta = 0$  og  $\theta = \pi$ , og at disse minimaer er adskilt af en energibarriere af størrelsen  $KV$ .

Med et pålagt magnetfelt  $H$  parallel med symetriaksen er energien for en ferromagnetisk partikel derfor:

$$E(\theta) = KV \sin^2 \theta - HM_s V \cos \theta \quad (13)$$

hvor  $M_s$  er mætningsmagnetiseringen.

For  $H < 2K/M_s$  vil de 2 energiminimaer være opretholdt, men for større pålagte magnetfelter forsvinder energiminimaet i  $\theta = \pi$  (se figur 11).

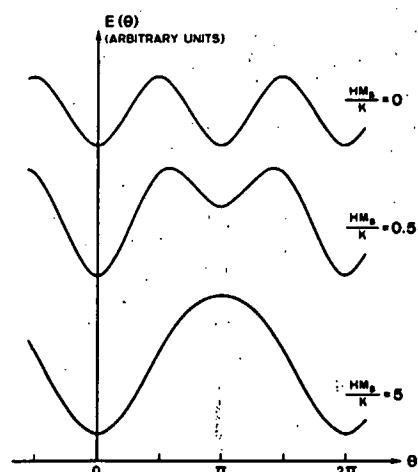


Fig. 11. Magnetisk energi  $E(\theta)$  for forskellige værdier af  $HM_s/K$ .  
(Fra Mørup, ref. B.16)

For små partikler, hvor anisotropibarrieren KV og den magnetiske energi  $H_M s V$  er af samme størrelsesorden som den termiske energi  $kT$ , er der en endelig sandsynlighed for, at magnetiseringsvektoren findes i retninger, der er forskellig fra energiminimaerne, dvs. at magnetiseringsretningen fluktuerer.

Sandsynligheden for at magnetiseringsvektoren danner en vinkel mellem  $\theta$  og  $\theta+d\theta$  med en af de lette magnetiseringsretninger, er her givet af:

$$f(\theta)d\theta = \frac{\exp(-\frac{E(\theta)}{kT})\sin\theta d\theta}{\int_0^\pi \exp(-\frac{E(\theta)}{kT})\sin\theta d\theta} \quad (14)$$

Når KV og/eller  $H_M s V$  er meget stor sammenlignet med  $kT$ , så er  $f(\theta)$  kun endelig i energiminimaerne, og magnetiseringsretningen kan betragtes som værende fast i en af disse retninger.

Mindre værdier af  $KV/kT$  og  $H_M s V/kT$  fører til en forbreddning af  $f(\theta)$  nær energiminimaerne, hvorfor magnetiseringsvektoren fluktuerer omkring hver af de lette magnetiseringsretninger. Fænomenet kaldes for **kollektive magnetiske eksitationer**.

Endelig for  $KV/kT \leq 1$  og  $H < 2K/M_s$  har magnetiseringen en endelig sandsynlighed for at trænge igennem energibarrieren KV, der adskiller de 2 minimaer  $\theta = 0$  og  $\theta = \pi$ . Det er dette, der karakteriserer superparamagnetisk relaxation.

Det skal dog bemærkes, at magnetiseringsvektoren skal opfattes at springe imellem et stort antal lette magnetiseringsretninger, idet magnetiske mikrokristaller har et stort total spin  $S$ , typisk  $10^4$ . Det betyder, at der er  $2S+1 \approx 2 \cdot 10^4$  lette magnetiseringsretninger med en sandsynlighedsfordeling  $f(\theta)$  givet af ligning (14).

#### Mössbauerspektroskopi af superparamagnetiske partikler.

Relaxationstiden  $\tau_s$ , der definerer tidsskalaen for magnetiseringsretningens spring gennem energibarrieren, kan for en ferromagnetisk mikrokystal udtrykkes ved:

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{kT}\right) \quad (15)$$

hvor  $\tau_0$  er en Larmorfrekvens-afhængig faktor af størrelsesordenen  $10^{-9}$ - $10^{-11}$  s. Relaxationstiden  $\tau_s$  afhænger derfor i det væsentlige af temperaturen T og produktet KV.

Hvis relaxationstiden  $\tau_s$  er stor i forhold til den karakteristiske tid for Mössbauermålingen (svarende til  $KV \gg kT$ ), så forbliver magnetiseringsretningen uændret under observationstiden, og absorptionslinierne i Mössbauerspektret vil også forblive magnetisk opsplittet. Imidlertid er korrelationstiden af de kollektive magnetiske eksitationer meget kortere end observations-tiden, hvorfor den magnetiske opsplitning i Mössbauer-spektret er proportional med middelværdien af magnetfeltet på kernens plads:

$$H_p = H_o \langle \cos\theta \rangle_T \quad (16)$$

hvor  $H_o$  er magnetfeltet uden fluktuerende magnetise-ringsvektor og  $\langle \cos\theta \rangle_T$  er den termiske middelværdi af  $\cos\theta$  nær et af energiminimaerne. Det betyder, at  $H_p < H_o$ .

I praksis vil en prøve af mikrokrystaller altid indeholde en fordeling af partikelstørrelser, og den magnetiske opsplitning i spektret vil derfor repræsentere et stort antal overlejrede absorptionslinier, der hver svarer til forskellig relaxationsstider.

I Mössbauerspektret ses derfor en asymmetrisk forbre-dning af de magnetisk opsplittede linier. Forbreddningen

er ifølge ligning (16) rettet imod lavere magnetfelter som følge af kollektive magnetiske eksitationer.

Figur 12 viser 2 teoretiske Mössbauerspektre hver med en typisk partikelstørrelsес-fordeling til forskellig værdier af middelforholdet  $KV/kT$ .

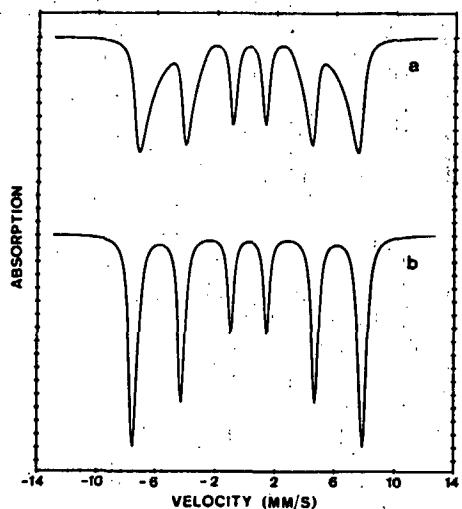


Fig. 12. Teoretiske Mössbauerspektre af små magnetiske partikler, med  
a)  $KV/kT=6,7$  og b)  $KV/kT=26,8$ .  
(Fra Mørup, ref. B.16)

Hvis derimod relaxationstiden  $\tau_s$  er lille i forhold til tidsskalaen for Mössbauermålingen (svarende til  $KV < kT$ ), så vil magnetiseringsvektoren ændre retninger under observationstiden, og absorptionslinierne i Mössbauerspektret vil repræsentere en middelværdi af et

fluktuerende magnetfelt. Det betyder, at den magnetiske opsplitning i spektret vil kollapse til en paramagnetisk komponent.

Da relaxationstiden  $\tau_s$  er meget følsom overfor partikelstørrelsen (se ligning (15)), så vil fordelingen af relaxationstider være meget bred. Derfor ses relaxationsspektre af mikrokristaller ofte at indeholde såvel en magnetisk opsplittet som en paramagnetisk komponent.

Temperaturen under hvilken partiklen opfører sig magnetisk ordnet kaldes blokeringstemperaturen  $T_B$ .

$T_B$  er ikke entydig bestemt, men er relateret til den karakteristiske måletid for den eksperimentelle teknik. I Mössbauerspektroskopi med  $^{57}\text{Fe}$  kan  $T_B$  defineres som temperaturen ved hvilken  $\tau_s$  er af størrelsesordenen  $2,5 \cdot 10^{-9}\text{s}$ .

Figur 13a viser relaxationsspektre af syntetisk fremstillet hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) med forskellig middel-partikelstørrelser, og figur 13b viser relaxationsspektre af prøve B ved forskellige temperaturer.

Både partikelstørrelse og temperatur har en dramatisk indflydelse på relaxationsspektre. I Mössbauerspektroskopi er det derfor muligt at opnå information om produktet KV, og indirekte partikelstørrelsen i mikrokristaller.

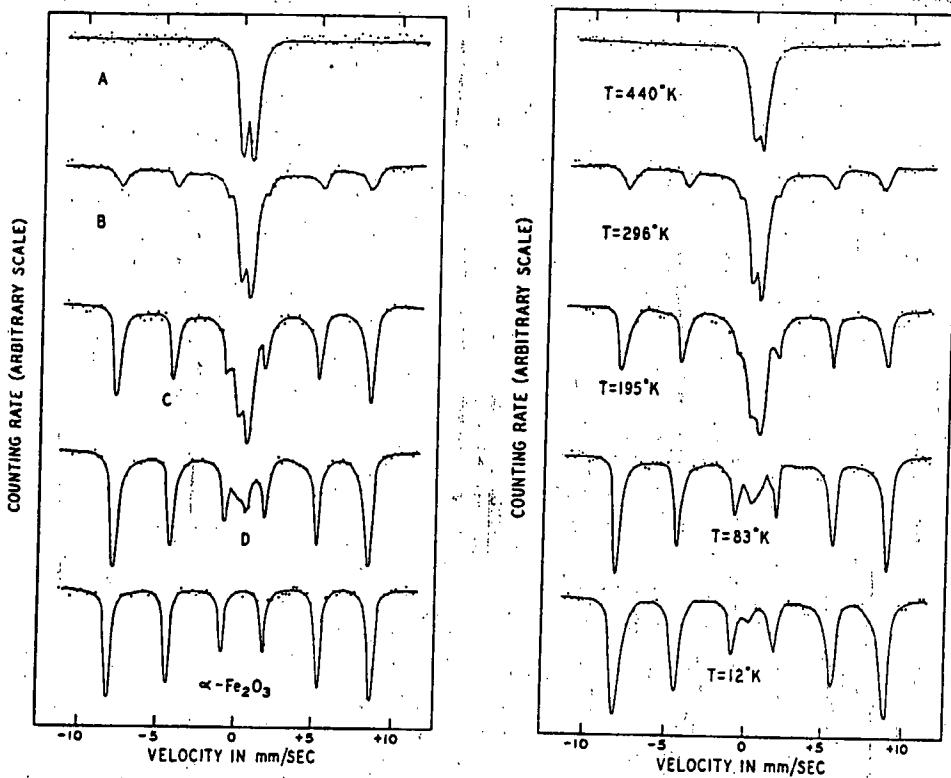


Fig. 13. Relaxationsspektre af  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ved:

a) Varierende partikelstørrelser:

$$A < 100 \text{ \AA}$$

$$B = 135 \pm 10 \text{ \AA}$$

$$C = 150 \pm 10 \text{ \AA}$$

$$D = 180 \pm 10 \text{ \AA}$$

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  er makroskopiske  
partikler.

b) Varierende temperaturer af  
prøve B.

(Fra Kündig et.al., ref. B.12)

Partikler med superparamagnetisk relaxation er derfor karakteriseret ved, at den termiske energi  $kT$  er større end den stabiliserende magnetiske anisotropienergi  $KV$ .

Der eksisterer derfor en grænse i partikelstørrelse  $d_{SP}$  under hvilken partiklens remanente magnetisering kolapsør. Det er vist i figur 14 med mikrokrystaller af hematit ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

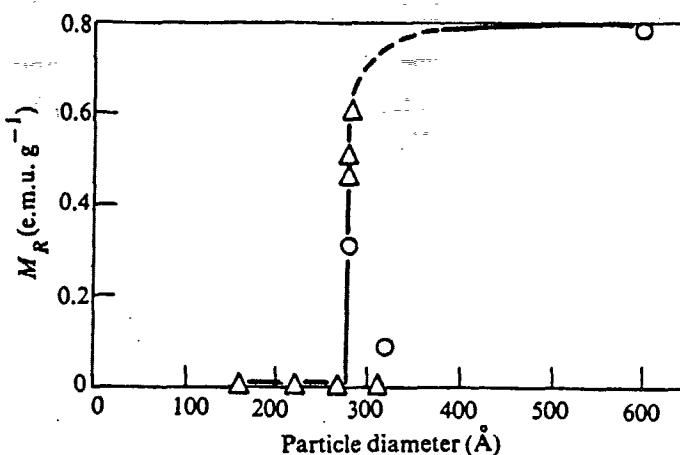


Fig. 14. Remanent magnetisering som funktion af partikelstørrelser for mikrokrystaller af  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ved stueterminatur ( $d \approx \pm 50 \text{ \AA}$ ).  
(Fra Banerjee, ref. B.3)

Den stabile magnetisering karakteriseres derfor at partikelstørrelser, der kun indeholder et enkelt magnetisk domæne, og derfor er begrænset af parametrene  $d_{SD}$  og  $d_{SP}$ . Partikelgrænserne har, uover materialefysisk interesse, også stor paleomagnetisk betydning.  
Grænserne for stabil magnetisering af jernoxider ses af figur 15.

	$d_{SP}$	$d_{SD}$
Hematit $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	275 Å	150.000 Å
Maghemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	250 Å	600 Å
Magnetit $\text{Fe}_3\text{O}_4$	275 Å	600 Å

Fig. 15. Partikelgrænser ved superparamagnetisk- ( $d_{SP}$ ) og enkeltdomæneovergange ( $d_{SD}$ ) for jernoxider.

(Fra Dunlop, ref. B.7,  
Banerjee, ref. B.3,  
Coey, ref. B.6)

Hematit har et bemærkelsesværdigt stort område for stabil magnetisering. Det er derfor også en betydelig bærer af naturlig remanent magnetisering (NRM) i sedimentære sten, bl.a. røde sandsten, rødlere og højt oksideret basalt.

REFERENCER.

- B.1      Armstrong, Morrish og Sawatzky:  
Mössbauerstudy of ferric ions in the tetra-  
hedral and octahedral sites of a spinel.  
(Phys. Lett., bind 23 (1966). p.414-416)
- B.2      Bancroft:  
Mössbauer Spectroscopy. An Introduction for  
Inorganic Chemists and Geochemists.  
(McGraw-Hill, 1973)
- B.3      Banerjee:  
New grain size limits for paleomagnetic sta-  
bility in haematite.  
(Nat. Phys. Sci., bind 232 (1971). p.15-16)
- B.4      Banminger, Cohen, Marinov, Ofer og Segal:  
Study of the low-temperature transition in  
magnetite and the internal fields acting on  
iron nuclei in some spinel ferrites, using  
Mössbauer absorption.  
(Phys. Rev., bind 122 (1961), p.1447-1450)

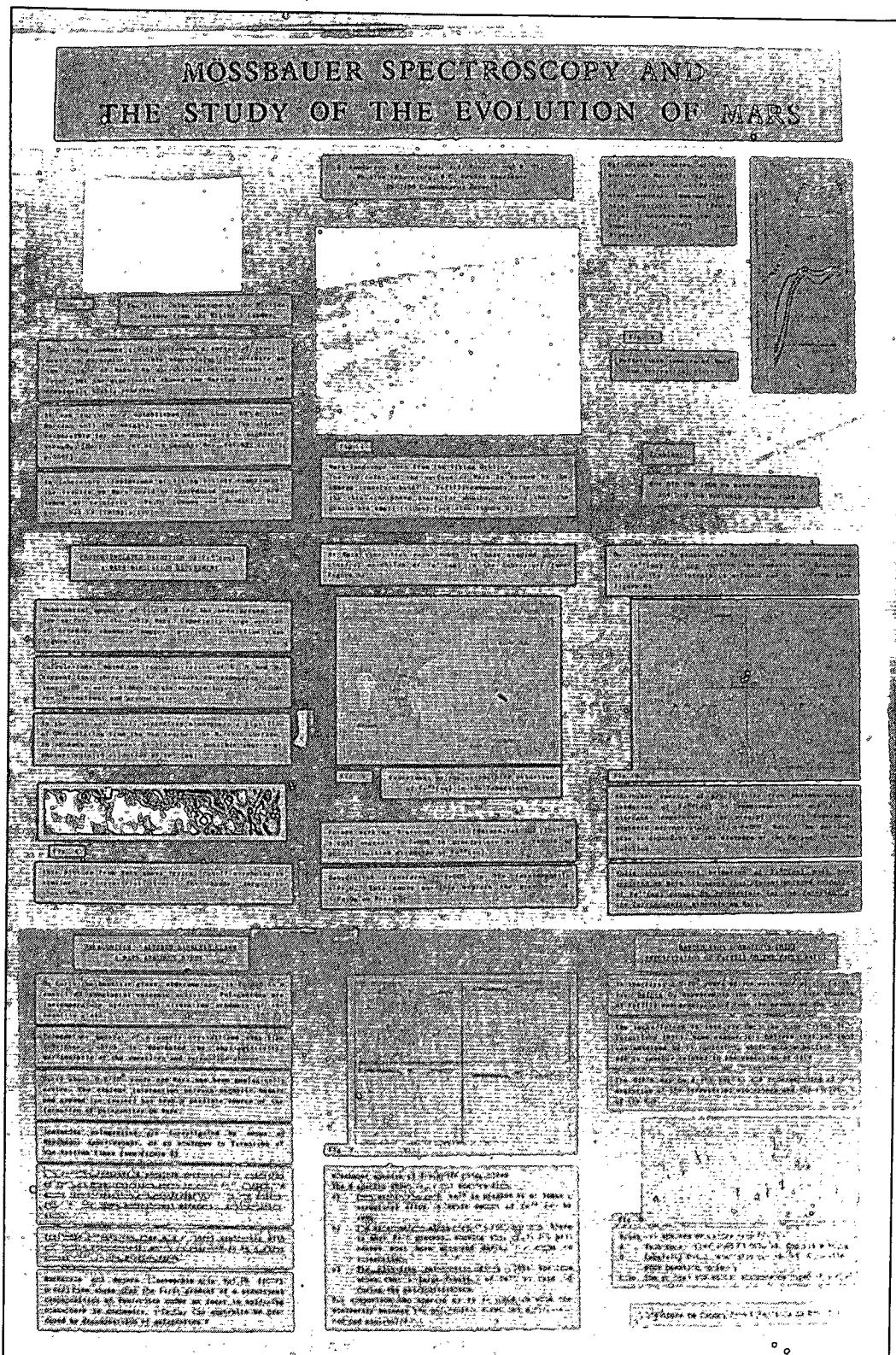
- B.5 Christiansen, Larsen og Roy-Poulsen:  
Undersøgelse af meteoritter.  
(Fysisk Tidsskrift, bind 82 (1984), p.12-43)
- B.6 Coey og Khalafalla:  
Superparamagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
(Phys. Stat. Sol.(a), bind 11 (1972). p.229-241)
- B.7 Dunlop:  
The rock magnetism of fine particles.  
(Phys. Earth Planet. Int., bind 26 (1981). p.1-26)
- B.8 Goodman:  
Mössbauer Spectroscopy, i Advanced Chemical Methods for Soil and Clay Minerals Research.  
(ed. Stucki og Banwart, p.1-92)  
(D. Reidel, 1980)
- B.9 Greenwood og Gibb:  
Mössbauer Spectroscopy.  
(Chapman & Hall Ltd., London, 1971)

- B.10      Johnson:  
Antiferromagnetism of  $\gamma$ -FeOOH: A Mössbauer effect study.  
(J. Phys. C, ser. 2, bind 2 (1969), p.1996-2002)
- B.11      Kelly, Folen, Hass, Schreiner og Beard:  
Magnetic field at the nucleus in spineltype crystals.  
(Phys. Rev., bind 124 (1961), p.80-84)
- B.12      Kündig, Bömmel, Constabaris og Lindquist:  
Some properties of supported small  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles determined with Mössbauer effect.  
(Phys. Rev., bind 142 (1966), p.327-333)
- B.13      Longworth, Becker, Thompson, Oldfield, Dearing og Rummery:  
Mössbauer effect and magnetic studies of secondary iron oxides in soils.  
(J. Soil Sci., bind 30 (1979), p.93-110)
- B.14      Madsen, Mørup, Kock og Borggaard:  
A study of microcrystals of syntetic feroxyhite ( $\delta'$ -FeOOH).  
(Surface Science, bind 156 (1985), p.328-334)

- B.15 Madsen:  
Microcrystalline systems studied by Mössbauer spectroscopy.  
(Laboratoriet for Teknisk Fysik II, DTH, 1985)
- B.16 Mørup:  
Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena studied by Mössbauer Spectroscopy.  
(Polyteknisk Forlag, 1981)
- B.17 Rossiter og Hodgson:  
A Mössbauer study of ferric oxohydroxide.  
(J. Inorg. Nucl. Chem., bind 27 (1965), p.63-71)
- B.18 Stacey og Banerjee:  
The Physical Principles of Rock Magnetism.  
(Developments in Solid Earth Geophysics, 5)  
(Elsevier, 1974)
- B.19 Takada, Kiyama, Bando, Nakamura, Shiga,  
Shinjo, Yamamoto, Endoh og Takaki:  
Mössbauer study of  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -FeOOH.  
(J. Phys. Soc Japan, bind 19 (1964), p.1744)

B.20      Waser, Trueblood og Knobler:  
Chem One.  
(McCraw-Hill, 1976)

## APPENDIX C.



## MÖSSBAUER SPECTROSCOPY AND THE STUDY OF THE EVOUTION OF MARS.

B. Lundgreen, H.G. Jensen, J.M. Knudsen and M. Olsen,  
Physics Laboratory, H.C. Ørsted Institute,  
DK-2100 Copenhagen, Denmark.

The 1970's saw a remarkable effort in the study of the planet Mars, culminating in the Viking Orbiter and Lander Mission. The fine surface material of Mars was found to be chemically highly reactive [1]. The characteristic red colour of the surface of Mars is caused by Fe(III)-compounds, and reflectance studies of the surface indicate the Martian fines to be dominated of iron-containing clay minerals of the smectite group (montmorillonite, nontronite etc.) [2]. Furthermore about 5% (by weight) of the Martian fines was found to contain a ferrimagnetic mineral, which for various reasons is believed to be  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (maghemite) [3]. The basic questions are: How did the Fe(II) in the bedrocks of the planet become oxidized to Fe(III) in large quantities? How did the putative clay minerals and maghemite form? Laboratory studies and studies of socalled Mars sample analogues may elucidate these problems.

### Photooxidation of Fe<sup>2+</sup>(aq): A Mars simulation experiment.

Liquid water once flowed on the surface of Mars. In the thin and nearly oxygenfree atmosphere a high flux of UV-radiation from the Sun reaches the Martian surface. In aqueous environment UV-light is a possible source of the oxidation of Fe<sup>2+</sup>(aq). Ironoxohydroxide, FeOOH, will precipitate:



Former work by Braterman et.al. [4] suggest that  $\gamma$ -FeOOH (lepidocrocite) precipitates as a result of the photochemical oxidation. Dehydration transforms  $\gamma$ -FeOOH to the ferrimagnetic  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This could possibly explain the presence of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Mars.

Our laboratory studies on Mars simulated photooxidation of Fe<sup>2+</sup>(aq) do not confirm the results of Braterman et.al.. Using Mössbauer spectroscopy we find the precipitate to be superparamagnetic  $\alpha$ -FeOOH (goethite), which by dehydration transforms to  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematite). The particle sizes of our precipitates increase with decreasing light intensity.

While photochemical oxidation of  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  must have occurred on Mars, it seems that photostimulated oxidation of  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  cannot be responsible for the formation of the ferrimagnetic minerals on Mars.

Palagonites - altered basaltic glass: A Mars sample analogue.

On Earth the basaltic glass, sideromelane, is formed as a result of subglacial volcanic activity. Palagonites are low temperature hydrothermal alteration products of basaltic glass. Palagonites consist of a poorly crystallized clay-like substance, mainly phyllosilicates of the smectite and serpentine groups.

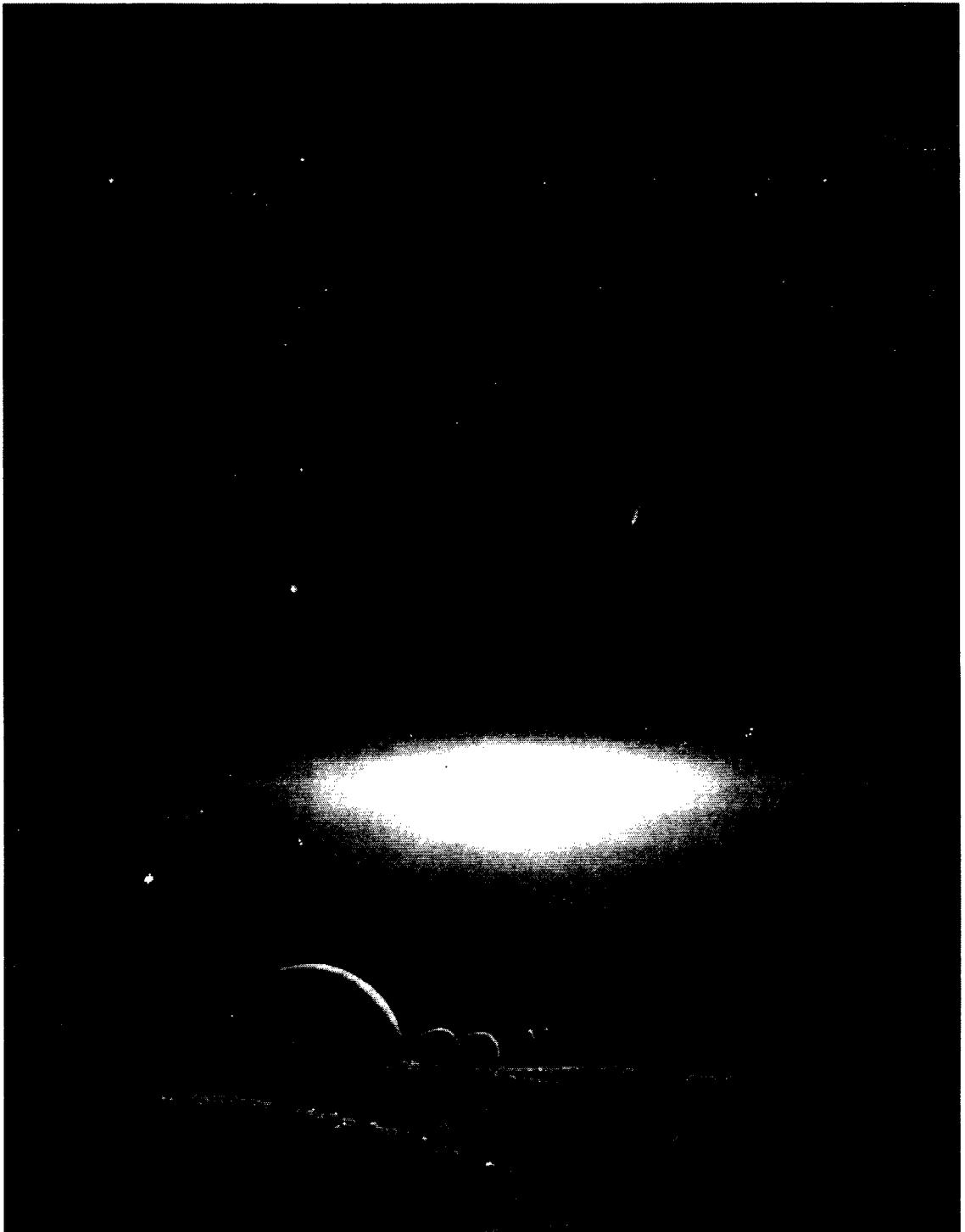
Until about  $0.5 \cdot 10^9$  years ago Mars has been geologically active. The violent interaction between magmatic basalt and ground ice (water) has been a possible source of the formation of palagonites on Mars.

Icelandic palagonites are investigated by means of Mössbauer spectroscopy, as an analogue to formation of the Martian fines. Our results indicate a possible mechanism for oxidation of iron on Mars. Oxidation seems to occur both during the magma-ice interaction and particularly during the following low temperature hydrothermal alteration (palagonitization). Icelandic palagonites show furthermore a structural similarity with nontronite (dehydrated), which is believed to be a major constituent in the Martian fines.

MacKenzie and Rogers [5] have shown that the first product of a structural decomposition of nontronite under an inert to oxidizing atmosphere is  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemite). Can maghemite be produced by decomposition of palagonites?

References:

1. Oyama, V.I. and Berdahl, B.J..  
*J. Mol. Evol.*, 14 (1979), p.199.
2. Banin, A., Margulies, L. and Chen, Y..  
*J. Geophys. Res.*, 90 (1985), p.C771.
3. Hargraves, R.B., Collinson, D.W., Arvidson, R.E. and Spitzer, C.R., *J. Geophys. Res.*, 82 (1977), p.4547.
4. Braterman, P.S., Cairns-Smith, A.G. and Sloper, R.W.,  
*Nature*, 303 (1983), p.163.
5. MacKenzie, K.J.D. and Rogers, D.E.,  
*Thermochim. Acta*, 18 (1977), p.177.



**Don Davis: From an outpost on the planet Mars.**

- 1/78 "TANKER OM EN PRAKSIS" - et matematikprojekt.  
Projektrapport af: Anne Jensen, Lena Lindenskov, Marianne Kesschahn og Nicolai Lomholt.  
Vejleder: Anders Madsen
- 2/78 "OPTIMERING" - Menneskets forøgede beherskelsesmuligheder af natur og samfund.  
Projektrapport af: Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen, Gert Krenøe og Peter H. Lassen  
Vejleder: Bernhelm Booss.
- 3/78 "OPCAVESAMLING", breddekursus i fysik.  
Af: Lasse Rasmussen, Aage Bonde Kræmmer og Jens Højgaard Jensen.
- 4/78 "TRE ESSAYS" - om matematikundervisning, matematiklæreruddannelsen og videnskabsrindalismen.  
Af: Mogens Niss  
Nr. 4 er p.t. udgået.
- 5/78 "BIBLIOGRAFISK VEJLEDNING til studiet af DEN MODERNE FYSIKS HISTORIE".  
Af: Helge Kragh.  
Nr. 5 er p.t. udgået.
- 6/78 "NOGLE ARTIKLER OG DEBATINDLEG OM - læreruddannelse og undervisning i fysik, og - de naturvidenskabelige fags situation efter studenteroprøret".  
Af: Karin Beyer, Jens Højgaard Jensen og Bent C. Jørgensen.
- 7/78 "MATEMATIKKENS FORHOLD TIL SAMFUNDSØKONOMIEN".  
Af: B.V. Gnedenko.  
Nr. 7 er udgået.
- 8/78 "DYNAMIK OG DIAGRAMMER". Introduktion til energy-bond-graph formalismen.  
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 9/78 "OM PRAKSIS' INDFLYDELSE PÅ MATEMATIKKENS UDVIKLING". - Motiver til Kepler's: "Nova Stereometria Doliorum Vinarium".  
Projektrapport af: Lasse Rasmussen.  
Vejleder: Anders Madsen.
- 
- 10/79 "TERMODYNAMIK I GYMNASIET".  
Projektrapport af: Jan Christensen og Jeanne Mortensen.  
Vejledere: Karin Beyer og Peder Voetmann Christiansen.
- 11/79 "STATISTISKE MATERIALER".  
Af: Jørgen Larsen.
- 12/79 "LINEÆRE DIFFERENTIALLIGNINGER OG DIFFERENTIALLIGNINGSSYSTEMER".  
Af: Mogens Brun Heefelt.  
Nr. 12 er udgået.
- 13/79 "CAVENDISH'S FORSØG I GYMNASIET".  
Projektrapport af: Gert Kreinøe.  
Vejleder: Albert Chr. Paulsen.
- 14/79 "BOOKS ABOUT MATHEMATICS: History, Philosophy, Education, Models, System Theory, and Works of".  
Af: Else Høyrup.  
Nr. 14 er p.t. udgået.
- 15/79 "STRUKTUREL STABILITET OG KATASTROFER i systemer i og udenfor termodynamisk ligevægt".  
Specialopgave af: Leif S. Striegler.  
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.
- 16/79 "STATISTIK I KRÆFTFORSKNINGEN".  
Projektrapport af: Michael Olsen og Jørn Jensen.  
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 17/79 "AT SPØRGE OG AT SVARE i fysikundervisningen".  
Af: Albert Christian Paulsen.
- 18/79 "MATHEMATICS AND THE REAL WORLD", Proceedings af an International Workshop, Roskilde University Centre, Denmark, 1978.  
Preprint.  
Af: Bernhelm Booss og Mogens Niss (eds.)
- 19/79 "GEOMETRI, SKOLE OG VIRKELIGHED".  
Projektrapport af: Tom J. Andersen, Tommy R. Andersen og Per H.H. Larsen.  
Vejleder: Mogens Niss.
- 20/79 "STATISTISCHE MODELLER TIL BESTEMMELSE AF SIKRE DOSER FOR CARCINOGENE STOFFER".  
Projektrapport af: Michael Olsen og Jørn Jensen.  
Vejleder: Jørgen Larsen
- 21/79 "KONTROL I GYMNASIET-FØRMÅL OC KONSEKVENSER".  
Projektrapport af: Crilles Bacher, Per S. Jensen, Preben Jensen og Torben Nysteen.
- 22/79 "SEMIOTIK OG SYSTEMEGENSKABER (1)".  
1-port lineært response og støj i fysikken.  
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 23/79 "ON THE HISTORY OF EARLY WAVE MECHANICS - with special emphasis on the role of relativity".  
Af: Helge Kragh.
- 
- 24/80 "MATEMATIKOPFATTELSER HOS 2.C'ERE".  
a+b 1. En analyse. 2. Interviewmateriale.  
Projektrapport af: Jan Christensen og Knud Lindhardt Rasmussen.  
Vejleder: Mogens Niss.
- 25/80 "EKSAMENSOPGAVER", Dybdemodulet/fysik 1974-79.
- 26/80 "OM MATEMATISKE MODELLER".  
En projektrapport og to artikler.  
Af: Jens Højgaard Jensen m.fl.
- 27/80 "METHODOLOGY AND PHILOSOPHY OF SCIENCE IN PAUL DIRAC'S PHYSICS".  
Af: Helge Kragh.
- 28/80 "DILLENTRISK RELAXATION - et forslag til en ny model bygget på væskernes viscoelastiske egenskaber".  
Projektrapport af: Gert Kreinøe.  
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 29/80 "ODIN - undervisningsmateriale til et kursus i differentialligningsmodeller".  
Projektrapport af: Tommy R. Andersen, Per H.H. Larsen og Peter H. Lassen.  
Vejleder: Mogens Brun Heefelt.
- 30/80 "FUSIONENERGIEN - - - ATOMSAMFUNDETS ENDESTATION".  
Af: Oluf Danielsen.  
Nr. 30 er udgået.
- 31/80 "VIDENSKABSTEORETISKE PROBLEMER VED UNDERSVINDINGS-SYSTEMER BASERET PÅ MÅNGEDELE".  
Projektrapport af: Troels Lange og Jørgen Karrebæk.  
Vejleder: Stig Andur Pedersen.  
Nr. 31 er p.t. udgået.
- 32/80 "POLYMERE STOFFERS VISCOELASTISKE EGENSKABER - BELYST VED HJÆLP AF MEKANISKE IMPEDANSMÅLINGER - GER MØGSBAUEREFLEKTOMÅLINGER".  
Projektrapport af: Crilles Bacher og Preben Jensen.  
Vejledere: Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen.
- 33/80 "KONSTITUERING AF FAG INDEN FOR TEKNISK - NATURVIDENSKABELIGE UDDANNELSER. I-II".  
Af: Arne Jakobsen.
- 34/80 "ENVIRONMENTAL IMPACT OF WIND ENERGY UTILIZATION".  
ENERGY SERIES NO. I.  
Af: Bent Sørensen  
Nr. 34 er udgået.

- 35/80 "HISTORISKE STUDIER I DEN NYERE ATOMFYSIKS UDVIKLING".  
Af: Helge Kragh.
- 36/80 "HVAD ER MENINGEN MED MATEMATIKUNDERVISNINGEN?".  
Fire artikler.  
Af: Mogens Niss.
- 37/80 "RENEWABLE ENERGY AND ENERGY STORAGE".  
ENERGY SERIES NO. 2.  
Af: Bent Sørensen.
- 
- 38/81 "TIL EN HISTORIEBØR OM NATURERKENDELSE, TEKNOLOGI OG SAMFUND".  
Projektrapport af: Erik Gade, Hans Hedal, Henrik Lau og Finn Physant.  
Vejledere: Stig Andur Pedersen, Helge Kragh og Ib Thiersen.  
Nr. 38 er p.t. udgået.
- 39/81 "TIL KRITIKKEN AF VÆKSTØKONOMIEN".  
Af: Jens Højgaard Jensen.
- 40/81 "TELEKOMMUNIKATION I DANMARK - oplæg til en teknologivurdering".  
Projektrapport af: Arne Jørgensen, Bruno Petersen og Jan Vedde.  
Vejleder: Per Nørgaard.
- 41/81 "PLANNING AND POLICY CONSIDERATIONS RELATED TO THE INTRODUCTION OF RENEWABLE ENERGY SOURCES INTO ENERGY SUPPLY SYSTEMS".  
ENERGY SERIES NO. 3.  
Af: Bent Sørensen.
- 42/81 "VIDENSKAB TEORI SAMFUND - En introduktion til materialistiske videnskabsopfattelser".  
Af: Helge Kragh og Stig Andur Pedersen.
- 43/81 1. "COMPARATIVE RISK ASSESSMENT OF TOTAL ENERGY SYSTEMS".  
2. "ADVANTAGES AND DISADVANTAGES OF DECENTRALIZATION".  
ENERGY SERIES NO. 4.  
Af: Bent Sørensen.
- 44/81 "HISTORISKE UNDERSØGELSER AF DE EKSPERIMENTELLE FORUDSETNINGER FOR RUTHERFORDS ATOMMODEL".  
Projektrapport af: Niels Thor Nielsen.  
Vejleder: Bent C. Jørgensen.
- 
- 45/82 Er aldrig udkommet.
- 46/82 "EKSEMPLARISK UNDERVISNING OG FYSISK ERKENDELSE-1+11 ILLUSTRERET VED TO EKSEMPLER".  
Projektrapport af: Torben O. Olsen, Lasse Rasmussen og Niels Dreyer Sørensen.  
Vejleder: Bent C. Jørgensen.
- 47/82 "BARSEJACK OG DET VERST OFFICIELT-TENKELIGE UHELD".  
ENERGY SERIES NO. 5.  
Af: Bent Sørensen.
- 48/82 "EN UNDERSØGELSE AF MATEMATIKUNDERVISNINGEN PÅ ADGANGSKURSUS TIL KØBENHAVNS TEKNIKUM".  
Projektrapport af: Lis Eilertzen, Jørgen Karrebæk, Troels Lange, Preben Nørregaard, Lissi Pedesen, Laust Rishøj, Lill Røn og Isac Showiki.  
Vejleder: Mogens Niss.
- 49/82 "ANALYSE AF MULTISPEKTRALE SATELLITBILLEDER".  
Projektrapport af: Preben Nørregaard.  
Vejledere: Jørgen Larsen og Rasmus Ole Rasmussen.
- 50/82 "HERSLEV - MULIGHEDER FOR VEDVARENDE ENERGI I EN LANDSBY".  
ENERGY SERIES NO. 6.  
Rapport af: Bent Christensen, Bent Hove Jensen, Dennis B. Møller, Bjarne Laursen, Bjarne Lilletorup og Jacob Mørch Pedersen.  
Vejleder: Bent Sørensen.
- 51/82 "HVAD KAN DER GØRES FOR AT AFHJELPE PIGERS BLOKERING OVERFOR MATEMATIK ?"  
Projektrapport af: Lis Eilertzen, Lissi Pedersen, Lill Røn og Susanne Stender.
- 52/82 "DESUSPENSION OF SPLITTING ELLIPTIC SYMBOLS".  
Af: Bernhelm Booss og Krzysztof Wojciechowski.
- 53/82 "THE CONSTITUTION OF SUBJECTS IN ENGINEERING EDUCATION".  
Af: Arne Jacobsen og Stig Andur Pedersen.
- 54/82 "FUTURES RESEARCH" - A Philosophical Analysis of Its Subject-Matter and Methods.  
Af: Stig Andur Pedersen og Johannes Witt-Hansen.
- 55/82 "MATEMATISKE MODELLER" - Litteratur på Roskilde Universitetsbibliotek.  
En biografi.  
Af: Else Højrup.  
Vedr. tekst nr. 55/82 se også tekst nr. 62/83.
- 56/82 "EN - TO - MANGE" -  
En undersøgelse af matematisk økologi.  
Projektrapport af: Troels Lange.  
Vejleder: Anders Madsen.
- 
- 57/83 "ASPECT EKSPERIMENTET"-  
Skjulte variable i kvantemekanikken?  
Projektrapport af: Tom Juul Andersen.  
Vejleder: Peder Voetmann Christiansen.  
Nr. 57 er udgået.
- 58/83 "MATEMATISKE VANDRINGER" - Modelbetragninger over spredning af dyr mellem småbåtoper i agerlandet.  
Projektrapport af: Per Hammershøj Jensen og Lene Vagn Rasmussen.  
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 59/83 "THE METHODOLOGY OF ENERGY PLANNING".  
ENERGY SERIES NO. 7.  
Af: Bent Sørensen.
- 60/83 "MATEMATISK MODEKSPERTISE"- et eksempel.  
Projektrapport af: Erik O. Gade, Jørgen Karrebæk og Preben Nørregaard.  
Vejleder: Anders Madsen.
- 61/83 "FYSIKS IDEOLOGISKE FUNKTION, SOM ET EKSEMPEL PÅ EN NATURVIDENSKAB - HISTORISK SET".  
Projektrapport af: Annette Post Nielsen.  
Vejledere: Jens Højrup, Jens Højgaard Jensen og Jørgen Vogelius.
- 62/83 "MATEMATISKE MODELLER" - Litteratur på Roskilde Universitetsbibliotek.  
En biografi 2. rev. udgave.  
Af: Else Højrup.
- 63/83 "CREATING ENERGY FUTURES:A SHORT GUIDE TO ENERGY PLANNING".  
ENERGY SERIES No. 8.  
Af: David Crossley og Bent Sørensen.
- 64/83 "VON MATEMATIK UND KRIEG".  
Af: Berthelm Booss og Jens Højrup.
- 65/83 "ANVENDT MATEMATIK - TEORI ELLER PRAKSIS".  
Projektrapport af: Per Hedegård Andersen, Kirsten Habekost, Carsten Holst-Jensen, Annelise von Moos, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.  
Vejledere: Bernhelm Booss og Klaus Grünbaum.
- 66/83 "MATEMATISKE MODELLER FOR PERIODISK SELEKTION I ESCHERICHIA COLI".  
Projektrapport af: Hanne Lisbet Andersen, Ole Richard Jensen og Klavs Frisdaal.  
Vejledere: Jørgen Larsen og Anders Hede Madsen.
- 67/83 "ELEPSOIDE METODEN - EN NY METODE TIL LINEÆR PROGRAMMERING?"  
Projektrapport af: Lone Biilmann og Lars Boye.  
Vejleder: Mogens Brun Hæffelt.
- 68/83 "STOKASTISKE MODELLER I POPULATIONSGENETIK" - til kritikken af teoriladede modeller.  
Projektrapport af: Lise Odgaard Gade, Susanne Hansen, Michael Hviid og Frank Mølgård Olsen.  
Vejleder: Jørgen Larsen.

- 69/83 "ELEVFORUDSENINGER I FYSIK"  
- en test i 1.g med kommentarer.  
Af: Albert C. Paulsen.
- 70/83 "INDLÆRNINGS - OG FORMIDLINGSPROBLEMER I MATEMATIK PÅ VOKSENUNDERVISNINGSNIVEAU".  
Projektrapport af: Hanne Lisbet Andersen, Torben J. Andreasen, Svend Åge Houmann, Helle Glerup Jensen, Keld Fl. Nielsen, Lene Vagn Rasmussen.  
Vejleder: Klaus Grünbaum og Anders Hede Madsen.
- 71/83 "PIGER OG FYSIK"  
- et problem og en udfordring for skolen?  
Af: Karin Beyer, Susanne Bleagaard, Birthe Olsen, Jette Reich og Mette Vedelsby.
- 72/83 "VERDEN IFØLGE PEIRCE" - to metafysiske essays, om og af C.S Peirce.  
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 73/83 ""EN ENERGIANALYSE AF LANDBRUG"  
- økologisk contra traditionelt.  
ENERGY SERIES NO. 9  
Specialeopgave i fysik af: Bent Hove Jensen.  
Vejleder: Bent Sørensen.
- 
- 74/84 "MINIATURISERING AF MIKROELEKTRONIK" - om videnskabeliggjort teknologi og nytten af at lære fysik.  
Projektrapport af: Bodil Harder og Linda Szktak Jensen.  
Vejledere: Jens Højgaard Jensen og Bent C. Jørgensen.
- 75/84 "MATHEMATIKUNDERVISNINGEN I FREMTIDENS GYMNASIUM"  
- Case: Lineær programmering.  
Projektrapport af: Morten Blomhøj, Klavs Frisdahl og Frank Mølgaard Olsen.  
Vejledere: Mogens Brun Heefelt og Jens Bjørneboe.
- 76/84 "KERNEKRAFT I DANMARK?" - Et høringsvar indkaldt af miljøministeriet, med kritik af miljøstyrelsens rapporter af 15. marts 1984.  
ENERGY SERIES No. 10  
Af: Niels Boye Olsen og Bent Sørensen.
- 77/84 "POLITISKE INDEKS - FUP ELLER FAKTA?"  
Opinionsundersøgelser belyst ved statistiske modeller.  
Projektrapport af: Svend Åge Houmann, Keld Nielsen og Susanne Stender.  
Vejledere: Jørgen Larsen og Jens Bjørneboe.
- 78/84 "JEVNSTRØMSLEDNINGSEVN OG GITTERSTRUKTUER I AMORFT GERMANIUM".  
Specialrapport af: Hans Hedal, Frank C. Ludvigsen og Finn C. Physant.  
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 79/84 "MATHEMATIK OG ALMENDANNELSE".  
Projektrapport af: Henrik Coster, Mikael Wennerberg Johansen, Povl Kattler, Birgitte Lydholm og Morten Overgaard Nielsen.  
Vejleder: Bernhelm Booss.
- 80/84 "KURSUSMATERIALE TIL MATEMATIK B".  
Af: Mogens Brun Heefelt.
- 81/84 "FREKVENSAFHÆNGIG LEDNINGSEVN I AMORFT GERMANIUM".  
Specialrapport af: Jørgen Wind Petersen og Jan Christensen.  
Vejleder: Niels Boye Olsen.
- 82/84 "MATHEMATIK - OG FYSIKUNDERVISNINGEN I DET AUTO-MATISEREDE SAMFUND".  
Rapport fra et seminar afholdt i Hvidovre 25-27 april 1983.  
Red.: Jens Højgaard Jensen, Bent C. Jørgensen og Mogens Niss.
- 83/84 "ON THE QUANTIFICATION OF SECURITY":  
PEACE RESEARCH SERIES NO. 1  
Af: Bent Sørensen  
nr. 83 er p.t. udgået
- 84/84 "NOGLE ARTIKLER OM MATEMATIK, FYSIK OG ALMENDANNELSE".  
Af: Jens Højgaard Jensen, Mogens Niss m. fl.
- 85/84 "CENTRIFUGALREGULATORER OG MATEMATIK".  
Specialrapport af: Per Hedegård Andersen, Carsten Holst-Jensen, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.  
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 86/84 "SECURITY IMPLICATIONS OF ALTERNATIVE DEFENSE OPTIONS FOR WESTERN EUROPE".  
PEACE RESEARCH SERIES NO. 2  
Af: Bent Sørensen.
- 87/84 "A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY IN DISORDERED SOLIDS".  
Af: Jeppe C. Dyre.
- 88/84 "RISE, FALL AND RESURRECTION OF INFINITESIMALS".  
Af: Detlef Laugwitz.
- 89/84 "FJERNVARMEOPTIMERING".  
Af: Bjarne Lillethorup og Jacob Mørch Pedersen.
- 90/84 "ENERGI I 1.G - EN TEORI FOR TILRETTELEGGELSE".  
Af: Albert Chr. Paulsen.
- 
- 91/85 "KVANTITEORI FOR GYMNASIET".  
1. Lærervejledning  
Projektrapport af: Biger Lundgren, Henning Sten Hansen og John Johansson.  
Vejleder: Torsten Meyer.
- 92/85 "KVANTITEORI FOR GYMNASIET".  
2. Materiale  
Projektrapport af: Biger Lundgren, Henning Sten Hansen og John Johansson.  
Vejleder: Torsten Meyer.
- 93/85 "THE SEMIOTICS OF QUANTUM - NON - LOCALITY".  
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 94/85 "TRENINGHENDE BOURBAKI - generalen, matematikeren og ånden".  
Projektrapport af: Morten Blomhøj, Klavs Frisdahl og Frank M. Olsen.  
Vejleder: Mogens Niss.
- 95/85 "AN ALTERNATIV DEFENSE PLAN FOR WESTERN EUROPE".  
PEACE RESEARCH SERIES NO. 3  
Af: Bent Sørensen
- 96/85 "ASPEKTER VED KRAFTVARMEFORSYNING".  
Af: Bjarne Lillethorup.  
Vejleder: Bent Sørensen.
- 97/85 "ON THE PHYSICS OF A.C. HOPPING CONDUCTIVITY".  
Af: Jeppe C. Dyre.
- 98/85 "VALGMULIGHEDER I INFORMATIONSALDEREN".  
Af: Bent Sørensen.
- 99/85 "Der er langt fra Q til R".  
Projektrapport af: Niels Jørgensen og Mikael Klintorp.  
Vejleder: Stig Andur Pedersen.
- 100/85 "TALSYSTEMETS OPBYGNING".  
Af: Mogens Niss.
- 101/85 "EXTENDED MOMENTUM THEORY FOR WINDMILLS IN PERTURBATIVE FORM".  
Af: Ganesh Sengupta.
- 102/85 "OPSTILLING OG ANALYSE AF MATEMATISKE MODELLER, BELYST VED MODELLER OVER KØERS FODEROPTACELSE OG - OMSÆTNING".  
Projektrapport af: Lis Eiletzzen, Kirsten Habekost, Lilli Røn og Susanne Stender.  
Vejleder: Klaus Grünbaum.

- 103/85 "ØDSLE KOLDKRIGERE OG VIDENSKABENS LYSE IDEER".  
Projektrapport af: Niels Ole Dam og Kurt Jensen.  
Vejleder: Bent Sørensen.
- 104/85 "ANALOGREGNEMASKINEN OG LORENZLIGNINGER".  
Af: Jens Jæger.
- 105/85 "THE FREQUENCY DEPENDENCE OF THE SPECIFIC HEAT OF THE GLASS REACTIONS".  
Af: Tage Christensen.
- "A SIMPLE MODEL OF AC HOPPING CONDUCTIVITY".  
Af: Jeppe C. Dyre.  
Contributions to the Third International Conference on the Structure of Non - Crystalline Materials held in Grenoble July 1985.
- 106/85 "QUANTUM THEORY OF EXTENDED PARTICLES".  
Af: Bent Sørensen.
- 107/85 "EN MYG GØR INGEN EPIDEMI".  
- flodblindhed som eksempel på matematisk modellering af et epidemiologisk problem.  
Projektrapport af: Per Hedegård Andersen, Lars Boye, Carsten Holst Jensen, Else Marie Pedersen og Erling Møller Pedersen.  
Vejleder: Jesper Larsen.
- 108/85 "APPLICATIONS AND MODELLING IN THE MATHEMATICS CURRICULUM" - state and trends -  
Af: Mogens Niss.
- 109/85 "COX I STUDIETIDEN" - Cox's regressionsmodel anvendt på studenteroplysninger fra RUC.  
Projektrapport af: Mikael Wennerberg Johansen, Poul Kjær og Torben J. Andreassen.  
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 110/85 "PLANNING FOR SECURITY".  
Af: Bent Sørensen
- 111/85 "JORDEN RUNDT PÅ FLADE KORN".  
Projektrapport af: Birgit Andresen, Beatriz Quinones og Jimmy Staal.  
Vejleder: Mogens Niss.
- 112/85 "VIDENSKABELIGGØRELSE AF DANSK TEKNOLOGISK INNOVATION FREM TIL 1950 - BELYST VED EKSEMPLER".  
Projektrapport af: Erik Odgaard Gade, Hans Hedal, Frank C. Ludvigsen, Annette Post Nielsen og Finn Physant.  
Vejleder: Claus Bryld og Bent C. Jørgensen.
- 113/85 "DESUSPENSION OF SPLITTING ELLIPTIC SYMBOLS II".  
Af: Bernhelm Booss og Krzysztof Wojciechowski.
- 114/85 "ANVENDELSE AF GRAFISKE METODER TIL ANALYSE AF KONTIGENSTABELLER".  
Projektrapport af: Lone Biilmann, Ole R. Jensen og Arne-Lise von Moos.  
Vejleder: Jørgen Larsen.
- 115/85 "MATEMATIKKENS UDVIKLING OP TIL RENAISSANCEN".  
Af: Mogens Niss.
- 116/85 "A PHENOMENOLOGICAL MODEL FOR THE MEYER-NELDEL RULE".  
Af: Jeppe C. Dyre.
- 117/85 "KRAFT & FJERNVARMEOPTIMERING"  
Af: Jacob Mørch Pedersen.  
Vejleder: Bent Sørensen
- 118/85 "TILFÆLDIGHEDEN OG NØDVENDIGHEDEN IFØLGE PEIRCE OG FYSIKKEN".  
Af: Peder Voetmann Christiansen
- 
- 119/86 "DET ER GANSKE VIST -- EUKLIDS FEMTE POSTULAT KUNNE NOK SKABE RØRE I ANDEDAMMEN".  
Af: Iben Maj Christiansen  
Vejleder: Mogens Niss.
- 120/86 "ET ANTAL STATISTISCHE STANDARDMODELLER".  
Af: Jørgen Larsen
- 121/86 "SIMULATION I KONTINUERT TID".  
Af: Peder Voetmann Christiansen.
- 122/86 "ON THE MECHANISM OF GLASS IONIC CONDUCTIVITY".  
Af: Jeppe C. Dyre.
- 123/86 "GYMNASIEFYSIKKEN OG DEN STORE VERDEN".  
Fysiklærerforeningen, IMFUFA, RUC.
- 124/86 "OPGAVESAMLING I MATEMATIK".  
Samtlige opgaver stillet i tiden 1974-jan. 1986.
- 125/86 "WBV, ~~B~~ - systemet - en effektiv fotometrisk spektralklassifikation af B-, A- og F-stjerner".  
Projektrapport af: Birger Lundgren.
- 126/86 "OM UDVIKLINGEN AF DEN SPECIELLE RELATIVITETSTEORI".  
Projektrapport af: Lise Odgaard & Linda Szkołak Jensen  
Vejledere: Karin Beyer & Stig Andur Pedersen.
- 127/86 "GALOIS' BIDRAG TIL UDVIKLINGEN AF DEN ABSTRAKTE ALGEBRA".  
Projektrapport af: Pernille Sand, Heine Larsen & Lars Frandsen.  
Vejleder: Mogens Niss.
- 128/86 "SMÅKRYB" - om ikke-standard analyse.  
Projektrapport af: Niels Jørgensen & Mikael Klinton.  
Vejleder: Jeppe Dyre.
- 129/86 "PHYSICS IN SOCIETY"  
Lecture Notes 1983 (1986)  
Af: Bent Sørensen
- 130/86 "Studies in Wind Power"  
Af: Bent Sørensen
- 131/86 "FYSIK OG SAMFUND" - Et integreret fysik/historieprojekt om naturanskuelsens historiske udvikling og dens samfundsmæssige betingethed.  
Projektrapport af: Jakob Heckscher, Søren Brønd, Andy Wierød.  
Vejledere: Jens Høyrup, Jørgen Vogelius, Jens Højgaard Jensen.
- 132/86 "FYSIK OG DANNELSE"  
Projektrapport af: Søren Brønd, Andy Wierød.  
Vejledere: Karin Beyer, Jørgen Vogelius.
- 133/86 "CHERNOBYL ACCIDENT: ASSESSING THE DATA. ENERGY SERIES NO. 15.  
AF: Bent Sørensen.
- 
- 134/87 "THE D.C. AND THE A.C. ELECTRICAL TRANSPORT IN AsSeTe SYSTEM"  
Authors: M.B.El-Den, N.B.Olsen, Ib Høst Pedersen, Petr Visčor
- 135/87 "INTUITIONISTISK MATEMATIKS METODER OG ERKENDELSESTEORETISKE FORUDSETNINGER"  
MASTEMATIKSPECIALE: Claus Larsen  
Vejledere: Anton Jensen og Stig Andur Pedersen
- 136/87 "Mystisk og naturlig filosofi: En skitse af kristendommens første og andet møde med græsk filosofi"  
Projektrapport af Frank Colding Ludvigsen  
Vejledere: Historie: Ib Thiersen  
Fysik: Jens Højgaard Jensen
- 
- 137/87 "HOPMODELLER FOR ELEKTRISK LEDNING I UORDNEDE FASTE STOFFER" - Resumé af licentiatafhandling  
Af: Jeppe Dyre  
Vejledere: Niels Boye Olsen og Peder Voetmann Christiansen.

- 138/87 "JOSEPHSON EFFECT AND CIRCLE MAP."  
 Paper presented at The International Workshop on Teaching Nonlinear Phenomena at Universities and Schools, "Chaos in Education". Balaton, Hungary, 26 April-2 May 1987.  
 By: Peder Voetmann Christiansen
- 139/87 "Machbarkeit nichtbeherrschbarer Technik durch Fortschritte in der Erkennbarkeit der Natur"  
 Af: Bernhelm Booss-Bavnbek  
 Martin Bohle-Carbonell
- 140/87 "ON THE TOPOLOGY OF SPACES OF HOLOMORPHIC MAPS"  
 By: Jens Gravesen
- 141/87 "RADIOMETERS UDVIKLING AF BLODGASAPPARATUR - ET TEKNOLOGI-HISTORISK PROJEKT"  
 Projektrapport af Finn C. Physant  
 Vejleder: Ib Thiersen
- 142/87 "The Calderón Projektør for Operators With Splitting Elliptic Symbols"  
 by: Bernhelm Booss-Bavnbek og Krzysztof P. Wojciechowski
- 143/87 "Kursusmateriale til Matematik på NAT-BAS"  
 af: Mogens Brun Heefelt
- 144/87 "Context and Non-Locality - A Peircian Approach  
 Paper presented at the Symposium on the Foundations of Modern Physics The Copenhagen Interpretation 60 Years after the Comö Lecture. Joensuu, Finland, 6 - 8 august 1987.  
 By: Peder Voetmann Christiansen
- 145/87 "AIMS AND SCOPE OF APPLICATIONS AND MODELLING IN MATHEMATICS CURRICULA"  
 Manuscript of a plenary lecture delivered at ICMTA 3, Kassel, FRG 8.-11.9.1987  
 By: Mogens Niss
- 146/87 "BESTEMMELSE AF BULKRESISTIVITETEN I SILICIUM"  
 - en ny frekvensbaseret målemetode.  
 Fysikspeciale af Jan Vedde  
 Vejledere: Niels Boye Olsen & Petr Viščor
- 147/87 "Rapport om BIS på NAT-BAS"  
 redigeret af: Mogens Brun Heefelt
- 148/87 "Naturvidenskabsundervisning med Samfundsperspektiv"  
 af: Peter Colding-Jørgensen DLH  
 Albert Chr. Paulsen
- 149/87 "In-Situ Measurements of the density of amorphous germanium prepared in ultra high vacuum"  
 by: Petr Viščor
- 150/87 "Structure and the Existence of the first sharp diffraction peak in amorphous germanium prepared in UHV and measured in-situ"  
 by: Petr Viščor
- 151/87 "DYNAMISK PROGRAMMERING"  
 Matematikprojekt af:  
 Birgit Andresen, Keld Nielsen og Jimmy Staal  
 Vejleder: Mogens Niss
- 152/87 "PSEUDO-DIFFERENTIAL PROJECTIONS AND THE TOPOLOGY OF CERTAIN SPACES OF ELLIPTIC BOUNDARY VALUE PROBLEMS"  
 by: Bernhelm Booss-Bavnbek  
 Krzysztof P. Wojciechowski
- 153/88 "HALVLEDERTEKNOLOGIENS UDVIKLING MELLEM MILITÆRE OG CIVILE KRÆFTER"  
 Et eksempel på humanistisk teknologihistorie Historiespeciale  
 Af: Hans Hedal  
 Vejleder: Ib Thiersen
- 154/88 "MASTER EQUATION APPROACH TO VISCOUS LIQUIDS AND THE GLASS TRANSITION"  
 By: Jeppe Dyre
- 155/88 "A NOTE ON THE ACTION OF THE POISSON SOLUTION OPERATOR TO THE DIRICHLET PROBLEM FOR A FORMALLY SELFADJOINT DIFFERENTIAL OPERATOR"  
 by: Michael Pedersen
- 156/88 "THE RANDOM FREE ENERGY BARRIER MODEL FOR AC CONDUCTION IN DISORDERED SOLIDS"  
 by: Jeppe C. Dyre
- 157/88 "STABILIZATION OF PARTIAL DIFFERENTIAL EQUATIONS BY FINITE DIMENSIONAL BOUNDARY FEEDBACK CONTROL: A pseudo-differential approach."  
 by: Michael Pedersen
- 158/88 "UNIFIED FORMALISM FOR EXCESS CURRENT NOISE IN RANDOM WALK MODELS"  
 by: Jeppe Dyre
- 159/88 "STUDIES IN SOLAR ENERGY"  
 by: Bent Sørensen
- 160/88 "LOOP GROUPS AND INSTANTONS IN DIMENSION TWO"  
 by: Jens Gravesen
- 161/88 "PSEUDO-DIFFERENTIAL PERTURBATIONS AND STABILIZATION OF DISTRIBUTED PARAMETER SYSTEMS:  
 Dirichlet feedback control problems"  
 by: Michael Pedersen
- 162/88 "PIGER & FYSIK - OG MEGET MERE"  
 Af: Karin Beyer, Susanne Blegaa, Birthe Olsen,  
 Jette Reich, Mette Vedelsby
- 163/88 "EN MATEMATISK MODEL TIL BESTEMMELSE AF PERMEABILITETEN FOR BLOD-NETHINDE-BARRIEREN"  
 Af: Finn Langberg, Michael Jarden, Lars Frellesen  
 Vejleder: Jesper Larsen
- 164/88 "Vurdering af matematisk teknologi Technology Assessment Technikfolgenabschätzung"  
 Af: Bernhelm Booss-Bavnbek, Glen Pate med Martin Bohle-Carbonell og Jens Højgaard Jensen
- 165/88 "COMPLEX STRUCTURES IN THE NASH-MOSER CATEGORY"  
 by: Jens Gravesen

166/88 "Grundbegreber i Sandsynligheds-  
regningen"

Af: Jørgen Larsen

167a/88 "BASISSTATISTIK 1. Diskrete modeller"

Af: Jørgen Larsen

167b/88 "BASISSTATISTIK 2. Kontinuerte  
modeller"

Af: Jørgen Larsen