

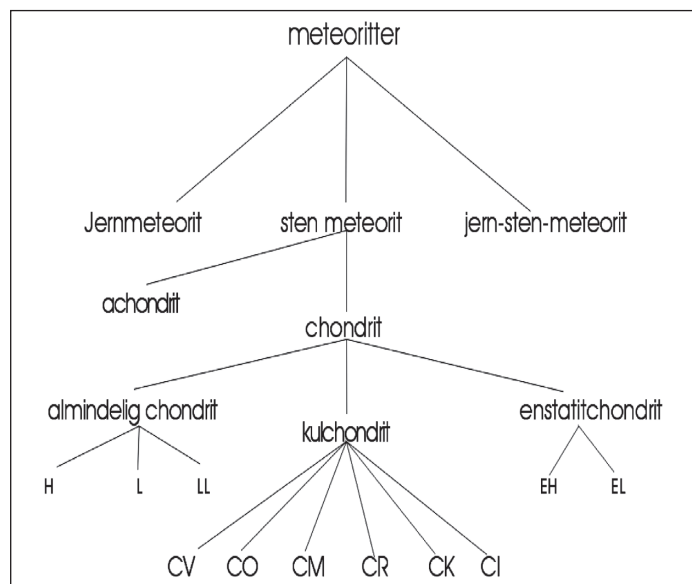
Ramanspektroskopiske undersøgelser af meteoritter

Ramanspektroskopi kan give detaljerede karakteriseringer af sten, jord og planetoverflader. Følgende resultater blev opnået ved undersøgelse af fire meteoritter

Af Kiki Lyster Larsen og Ole Faurskov Nielsen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Meteoritter har altid været genstand for stor opmærksomhed, fascination og frygt. I oldtiden troede man, at når man så en brændende stribe på himlen, så var det et ulykkesvarsel, og man søgte tilflugt for dets onde kræfter. Indtil renæssancen var der ingen, der betvivlede, at disse sten faldt ned fra himlen, men forunderligt nok begyndte man i 1700-tallet at afvise meteor-faldberetninger som fri fantasi. Årsagen kan være, at der i denne periode med Keplers og Newtons nye verdensbillede »kun« var plads til planeter. Lavoisier, Bonderoy og Gassicourt analyserede en meteorit i 1768 og konkluderede, at det bare var en pyriteholdig sandsten, der var blevet ramt af lynet. Genopdagelsen af meteoritter blev hjulpet godt på vej i 1794, da E.F.F. Chladni publicerede en lille bog, hvori han ud fra tidligere nedskrevne beretninger konkluderede, at meteoritter virkelig er brændende objekter, der falder ned fra himlen [1,2].

I dag ved vi betydeligt mere, men indholdet i meteoritter er stadig emne for debat. Meteoritter inddeles i tre hovedgrupper: Jernmeteoritter, stenmeteoritter og jern-stenmeteoritter. De undersøgte meteoritter er alle stenmeteoritter.



Figur 1. Stamtræ af meteoritter.

Stenmeteoritterne underinddeles i to grupper:

(i) chondritter, der er kendetegnet ved at indeholde chondruler (kuglerunde silikatsmeltedråber)

(ii) achondritter, der ikke indeholder chondruler

Chondritter opdeles i tre klasser:

a) carbonholdige

b) almindelige

c) enstatit

Hver klasse inddeles nu i tæt relaterede undergrupper, der varierer i volumen og oxygenisotopsammensætning, som f.eks. CV3 og CM2, hvor C står for »carbonaceous« (carbonholdig), og bogstavet efter C'et for typen af meteoritter. V står for Vigarano og M for Mighei efter de først undersøgte meteoritter, og andre meteoritter med samme indhold som disse får derfor samme bogstav. Tallet i undergrupperne siger noget om meteorittens petrografiske sammensætning. 3 er det originale materiale, hvorimod 2 er det originale materiale med en ændring under vandpåvirkning[3].

De undersøgte meteoritter er:

Axtell: Faldt ned i McLennan County, Texas, USA i 1943 og er af typen CV3.

Allende: Faldt ned den 8. februar 1969 i Allende, Mexico og er af typen CV3.

Murchison: Faldt ned den 28. september 1969 i nærheden af den lille by Murchison, Victoria, Australien og er af typen CM2.

Murray: Faldt ned i Calloway County, Kentucky, USA i 1950 og er af typen CM2.

Meteoritterne Axtell, Murchison og Murray er venligst udlånt af lektor Jens Martin Knudsen, Ørsted Laboratoriet, Københavns Universitet, og meteoritten Allende er venligst udlånt af lektor/kurator Henning Haack, Geologisk Museum, Københavns Universitet.

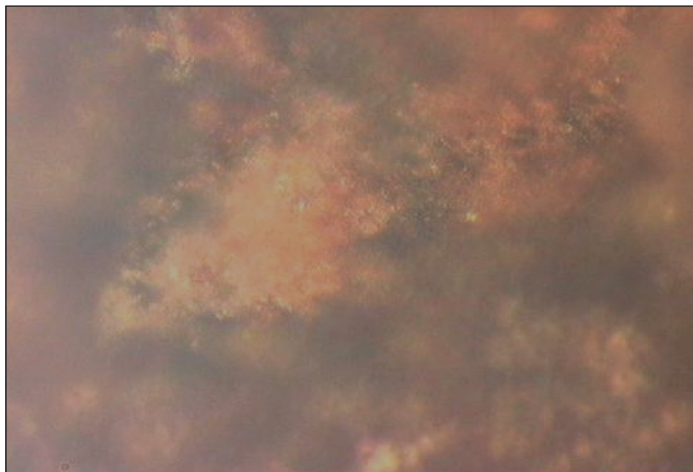
Hvad er Ramanspektroskopi?

Ramanspektroskopi er en analysemetode, hvor man sender lys fra en laser ind på en stofprøve, og hvor frekvensfordelingen af det spredte lys, Ramanspektret, giver detaljerede oplysninger om molekylerne vibrationer. Disse afhænger af de kovalente bindinger, dvs. længde og vinkler. For forskellige vibrationer er der forskellige frekvenser eller bølgetal (cm^{-1}), hvilket medfører at man vha. Ramanspektroskopi kan identificere svingninger og dermed molekylerne struktur. Ramanspektroskopi kan bl.a. bruges til diagnose af hudsygdomme [4].

Ramanspektroskopi er desuden beskrevet nærmere i en tidligere udgave af Dansk Kemi [5] og vil derfor ikke blive uddybet yderligere.

Hvorfor Ramanspektroskopi?

Da laseren fungerer som lyskilde i Ramanspektroskopi, er det muligt at opnå en meget høj rumlig opløsning. I kombination med et mikroskop kan man få laseren til at ramme en plet på helt ned til 1 mm. Det betyder, at man kan benytte Ramanspektroskopi til at undersøge meget små prøver eller til at karakterisere forskellige områder i en større inhomogen prøve. I figur 2 ses et billede taget gennem et mikroskop af Axtells overflade. ►



Figur 2. Billede af Axtells overflade set gennem mikroskop med objektiv *10. kræver ingen prøveforberedelse, og meteoritten kan sættes ind direkte under mikroskopet. Endelig er det en tidsmæssig hurtig analysemetode. Det tager cirka 15 minutter at optage et spektrum.

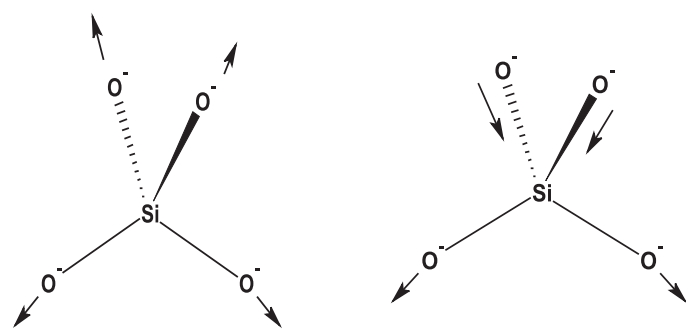
Ekspérimentelt

Ramanspektre er uafhængige af laserens bølgelængde, men af forskellige grunde er der blevet anvendt tre forskellige lasere med bølgelængder på hhv. 1064 nm, 785 nm og 514,5 nm.

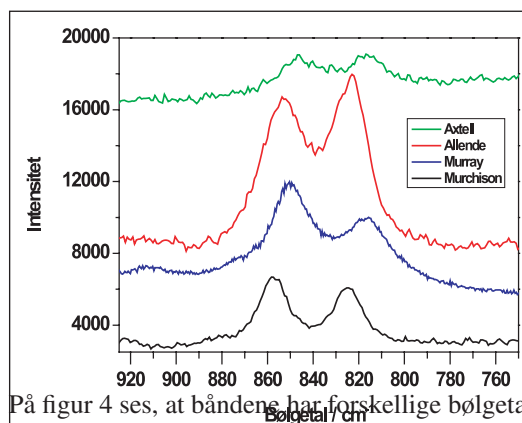
Meteoritternes indhold

Olivin

Olivin har fået navn efter mineralets olivengrønne farve. Det har formelen $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ og er et meget almindeligt mineral, både her på jorden og i meteoritter. Olivin afgrænses af to mineraler - forsterit Mg_2SiO_4 og fayalit Fe_2SiO_4 . I Ramanspektret af olivin observeres den symmetriske SiO_2 -strækningssvingning ved ca. 820 cm^{-1} og den antisymmetriske SiO_2 -strækningssvingning ved ca. 850 cm^{-1} (figur 3).



Figur 3. Svingningsbillede af SiO_4 's symmetriske og antisymmetriske stræk-Ramanspektret. Ramanspektret er ikke upåvirket af forholdet mellem Mg^{2+} og Fe^{2+} , da bindingslængden mellem Si og O afhænger af de ydre kationer. Man kan derfor ved at se på bølgetallet for disse bånd få information om sammensætningen [6]. Hvis spektret var af ren fayalit (Fe_2SiO_4), ville båndene ligge ved 839 cm^{-1} og 814 cm^{-1} , hvorimod båndene for ren forsterit ligger ved 855 cm^{-1} og 822 cm^{-1} [7]. Imellem disse grænser findes de to bånd fra olivin afhængig af den relative mængde af Mg^{2+} og Fe^{2+} . På figur 4 ses et spektrum af olivinbåndene i Axtell, Allende, Murchinson og Murray.



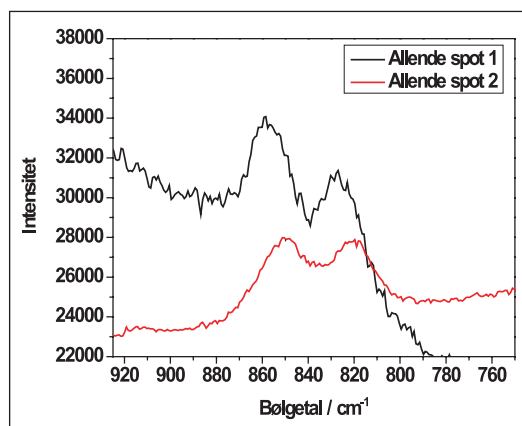
Figur 4. Ramanspektrum af meteoritternes olivinbånd.

På figur 4 ses, at båndene har forskellige bølgetal samt forskellige intensiteter. Det betyder, at der er forskel i meteoritternes indhold af magnesium og jern.

Meteorit	$\nu_1 (\text{cm}^{-1})$	$\nu_3 (\text{cm}^{-1})$
Allende	822,69	852,92
Axtell	815,16	846,43
Murchison	823,79	857,20
Murray*	814,64	850,71

Tabel 1. Liste over olivintoppenes bølgetal.

I tabel 1 ses en liste over olivinbåndenes bølgetal. Det ses, at Allende og Murchison har et stort indhold af magnesium ift. jern, hvorimod det omvendte gælder for Axtell og Murray. Det gælder for lige præcis de fire steder, der er undersøgt. Forholdet mellem magnesium og jern er ikke ens for alle olivininklusioner i samme meteorit. Det ses i figur 5 på spektret fra to forskellige steder på Allende-meteoritten.

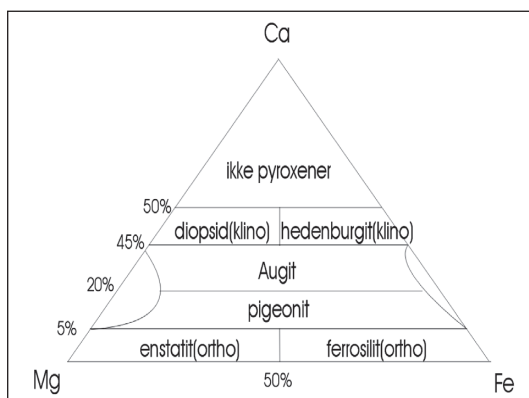


Figur 5. Ramanspektrum af Allende-spots med to forskellige olivinindhold.

Fordelen ved at klarlægge forholdet $\text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$ er, at man, f.eks. sammen med metoder som oxygenisotopbestemmelse, kan sige noget om miljøet, hvor dannelsesprocessen har fundet sted [8].

Pyroxener

Pyroxener i meteoritter er interessante, idet bestemmelse af deres sammensætning og struktur er nødvendig for at forstå deres petrogenese. Den generelle kemiske formel for pyroxener er ABZ_2O_6 . De består af kæder af SiO_4 -tetraedre samt forskellige kationer såsom: Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Li^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} eller Ti^{4+} . Man skelner mellem orthorhombiske, monokline og trikline former, kaldet ortho- og klinopyroxener. De her beskrevne pyroxener er quadrilære silikatpyroxener, dvs. $[(\text{Mg,Fe,Ca})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$. De afgrænses af diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), hedenbergit ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), orthoferrosilit ($\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) og enstatit ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) (figur 6).

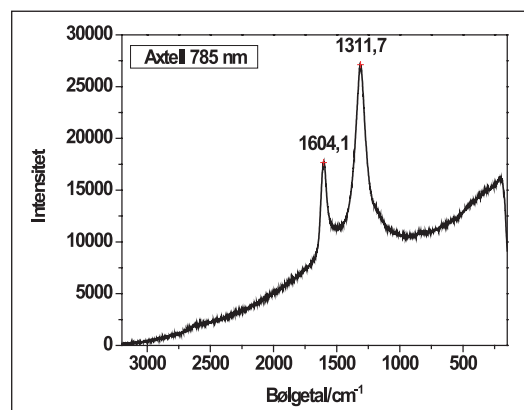


Figur 6. Quadri-lære silikatpyroxener.

det indikerer, at pyroxenen i dette tilfælde er augite, $[(Ca,Na)(Mg,Fe,Al)Si_2O_6]$. På den måde kan Ramanspektroskopi bruges til at bestemme pyroxenernes rumgrupper og sammensætning, der igen kan bruges til at give et indblik i dannelsesprocessen.

Grafit

Fælles for alle meteoritterne er, at de indeholder carbon. To bånd i Ramanspektret stammer fra grafit. Et eksempel på grafit-signalene ses i spektret af Axtell i figur 9.



Figur 9. Ramanspektrum af grafit.

Båndet ved 1603 cm^{-1} kaldes ordensbåndet (G-båndet), og toppen ved 1315 cm^{-1} kaldes uordensbåndet (D-båndet). Sidstnævnte er et bånd, der forekommer, når der opstår uorden i grafits struktur. Forholdet imellem arealet af disse to toppe, A_G/A_D beskriver den totale orden i grafit [10]. Sammenligning af dette forhold for de forskellige meteorittyper (CV3 og CM2) - med hinanden og med grafit dannet her på jorden - kan give en ide om, hvor amorf grafitten er, og om dannelsen af grafitten er sket ved samme proces.

Perspektiv

For at opnå en fundamental forståelse for dannelse og udvikling af planeter er al information vigtig. Udvikling af et lille let Ramanapparat [11-13] støtter ideen om at gøre brug af Raman-spektroskopi til *in situ*-undersøgelser af planetoverflader.

E-mail-adresser

Kiki Lyster Larsen: kiki@kiku.dk

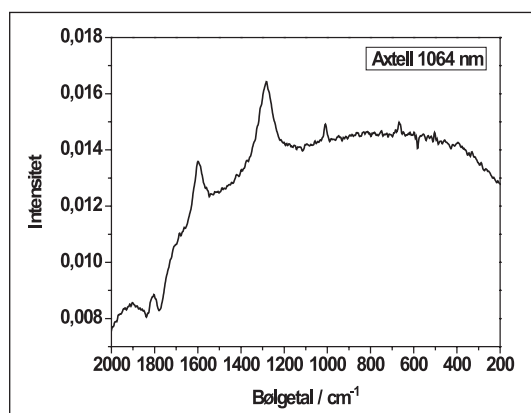
Ole Faurkov Nielsen: ofn@kiku.dk

Referencer:

1. B. Zanda og M. Rotaru, Meteorites, Cambridge University Press (2001)
2. J. Erickson, Asteroids, Comets and Meteorites, Checkmark Books (2003)
3. E. Murad og I.P. Williams, Meteors in the Earth's Atmosphere, Press Syndicate of the University of Cambridge (2002)
4. C.K. Johansson, D.H. Christensen og O. Faurkov Nielsen, Nær-infrarød Fourier-transform Raman-undersøgelser af menneskehud, Dansk Kemi 80 (1999) 12-13
5. R.W. Berg, N. Kjerulf-Jensen, P. Waage Jensen og M. Nissum, Konfokal laser Raman mikrospektroskopi, Dansk Kemi 76 (1995) 20-25
6. F. Guyot, H. Boyer, M. Madon, B. Velde og J.P. Poirier, Comparison of the Raman microprobe spectra of $(Mg,Fe)_2SiO_4$ and Mg_2GeO_4 with olivine and spinel structures, Phys Chem Minerals 13 (1986) 91-95
7. J. Popp, N. Tarcea, W. Kiefer, M. Hilchenbach, N. Thomas, T. Stuffer, S. Hofer, D. Stöfler og A. Greshake, The effect of surface texture on the mineralogical analysis of chondritic meteorites using Raman spectroscopy, Planetary and Space Science 50 (2002) 865-870
8. H. Imai og H. Yurimoto, Oxygen isotopic distribution in an amoeboid olivine aggregate from Allende CV chondrite: Primary and secondary processes, Geochimica et Cosmochimica Acta 67, (2000) 765-772
9. A. Wang, B.L. Jolliff, L.A. Haskin, K.E. Kuebler og K.M. Viskupic, Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy, American Mineralogist 86, (2001) 790-806
10. M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, P.C. Eklund og G. Dresselhaus, Raman Scattering in Fullerenes and Related Carbon-Based materials, Springer series in materials science 42, Raman Scattering in Materials Science, (2000) 314-364,
11. J. Popp, N. Tarcea, W. Kiefer, M. Hilchenbach, N. Thomas, T. Stuffer og S. Hofer, Investigations on Mars model minerals by *in situ* laser Raman spectroscopy, Proc. First European Workshop on Exo- / Astro-biology, Frascati, ESA SP - 496 (21-23 May, 2001) 193-196
12. A. Wang, L.A. Haskin, A.L. Lane, T.J. Wdowiak, S.W. Squyres, R.J. Wilson, L.E. Hovland, K.S. Manatt, N. Raouf og C.D. Smith, Development of the Mars microbeam Raman spectrometer (MMRS), Journal of Geophysical Research, Vol 108 No. E1, (2003) 5005
13. S.K. Sharma, M. Angel, M. Ghosh, H.W. Hubble og G. Lucey, Remote Pulsed Laser Raman Spectroscopy System for Mineral Analysis on Planetary Surfaces to 66 Meters, Applied Spectroscopy 56, (2002) 699-705

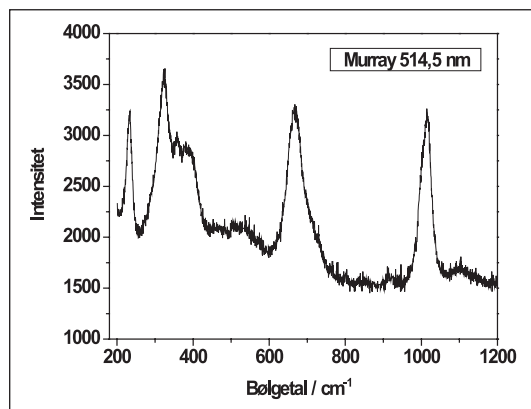
Ved at se på et konstant calciumindhold, men forskelligt magnesium- og jernindhold, bevæger man sig langs bunden af den dannede trapez, der udgør de quadri-lære pyroxener.

Figur 7 er et Ramanspektrum af Axtell, hvor der ses to ret svage bånd: Et ved 1023 cm^{-1} og et ved 667 cm^{-1} .



Figur 7. Ramanspektrum af Axtell.

Toppen ved 1023 cm^{-1} er tilordnet som den symmetriske strækningsvibration fra $Si-O_{ib}$ i $[SiO_4]$ tetraederet (ib står for et ikke bro O atom), og toppen ved 667 cm^{-1} tilordnes som strækningsvibrationen fra $Si-O_b$ i $[SiO_6]$ kæden [9]. Den forskellige fordeling af Mg, Fe og Ca samt forskellen på de rumgrupper pyroxenerne krystalliserer i, gør det muligt at benytte Raman-spektroskopi til at skelne imellem de forskellige pyroxener. Hvis der er en dublet i toppen i området mellem 600 og 750 cm^{-1} , er pyroxenen orthorhombisk, hvorimod en singlet indikerer klino-pyroxener [9].



Figur 8. Ramanspektrum af Murrays pyroxentoppe.

På spektret af Murray (figur 8) optaget ved 514,5 nm ses, at pyroxentoppen ved 671 cm^{-1} er en singlet og derfor tilhører klinopyroxenerne. Der forekommer yderligere toppe fra pyroxengruppen i området mellem 200-600 cm^{-1} , og de medvirker også til, at man kan bestemme indholdet af Mg, Fe og Ca. Det ses, at toppene mellem 300 og 400 cm^{-1} splitter op i tre, og