

Diedrich Möhlmann

Wasser in der Marsoberfläche

Einleitung

Mit den Ergebnissen der NASA Mars-Mission „Mars Odyssey“ wurde nachgewiesen, dass auch in mittleren und niederen Breiten des Mars in den oberen Metern des Marsbodens Wasser in Mengen von ca. 2 Gew.-% bis zu ca. 16 Gew.-% vorhanden ist. Dies Wasser kann dort aus thermodynamischen Gründen nicht als Eis vorhanden sein, es wäre längst wegsublimiert, wohl aber als Sorptionswasser, wobei insbesondere das quasi-flüssige Adsorbatwasser bemerkenswerte physikalische, chemische und ggf. auch biochemische Konsequenzen haben kann. Adsorbatwasser ist insbesondere in den obersten und mit der Atmosphäre wechselwirkenden Schichten zu erwarten, die so auch photochemisch aktiviert werden können.

„Unfrozen water“ im terrestrischen Permafrost

Auf den ersten Blick kann überraschend sein, dass Wasser im von Wassereis dominiertem Permafrost und ebenso in feuchten porösen Böden bei Temperaturen deutlich unter 0°C und bis hinab zu wenigstens -40°C zumindest teilweise in einem stationären flüssigen Zustand sein kann und nicht gefriert. In der englischsprachigen Literatur wird hier zumeist von „unfrozen water“ gesprochen (Anderson and Tice, 1972, Anderson and Morgenstern, 1973, Pearson and Derbyshire, 1974, Dash et al., 1995). Die folgende Abb. 1 gibt den Gehalt W_u an „unfrozen water“ für verschiedene Minerale in Abhängigkeit von der Temperatur wieder. Ursache der stationären Existenz flüssigen Wassers unterhalb 0°C ist, dass sich generell an festen Oberflächen als Folge der von diesen ausgehenden van der Waals-Wechselwirkungen Schichten von flüssigkeitsartigem Adsorbatwasser bilden, wobei letzteres im Sinne einer zweidimensionalen Flüssigkeit zu verstehen ist (Stillinger, 1980, Staszczuk, 1995, Thiel and Madey, 1987, Henderson, 2002). Es ist dieses flüssigkeitsartige Adsorbatwasser, das wegen seiner Lösungs- und Transport-

eigenschaften in terrestrischen Böden auch unter 0°C chemische und biologische Prozesse zulässt.

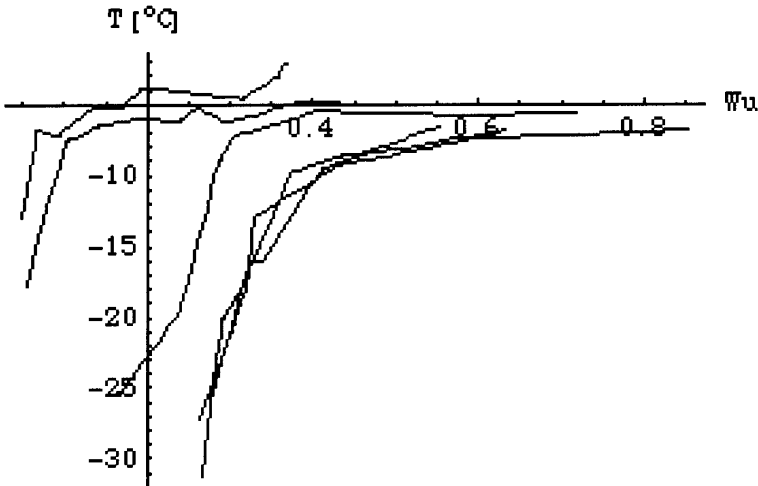


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit des relativen Gehaltes an „unfrozen water“ (W_U) verschiedener Tonminerale bei Normaldruck (nach Anderson, 1968).

Mit dem anschaulichen Bild von Adsorbatwasser-Monolagen lässt sich bei bekannter innerer oder auch „spezifischer“ Oberfläche der adsorbierenden porösen Materialien aus dem gemessenen Wassergehalt die Anzahl der Monolagen ableiten.

Der Zusammenhang zwischen relativer Feuchte p/p_0 und der Anzahl n der Monolagen ist in Abb. 2 dargestellt. Dabei ist p_0 der Sättigungsdruck und p ist der atmosphärische Wasserdampfpartialdruck, der von der Temperatur und der Menge vorhandener Wassermoleküle abhängt.

Bemerkenswert an Abb. 2 ist, dass sich die Adsorbatwasser-Belegung bei unterschiedlichen Substratoberflächen nicht gravierend ändert, wobei mit den verwendeten Substraten ein repräsentativ großer Bereich überstrichen wird. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die Darstellungen in Abb. 2 nicht einfach und nur temperaturabhängig sind. Sie gelten, obwohl bei Temperaturen oberhalb 0°C gewonnen, auch bei tieferen Temperaturen, denn der jeweilige p/p_0 -Wert kann (gemäß der Zustandsgleichung) je nach der Menge vorhandenen Wasserdampfes sowohl bei $T > 0^\circ\text{C}$ als auch bei $T < 0^\circ\text{C}$ erreicht werden. Entscheidend für den Kurvenverlauf ist letztlich die energetische Bindung der Wassermoleküle an die jeweilige Substratoberfläche und das

sich dem entsprechend einstellende Gleichgewicht von Adsorption und Desorption.

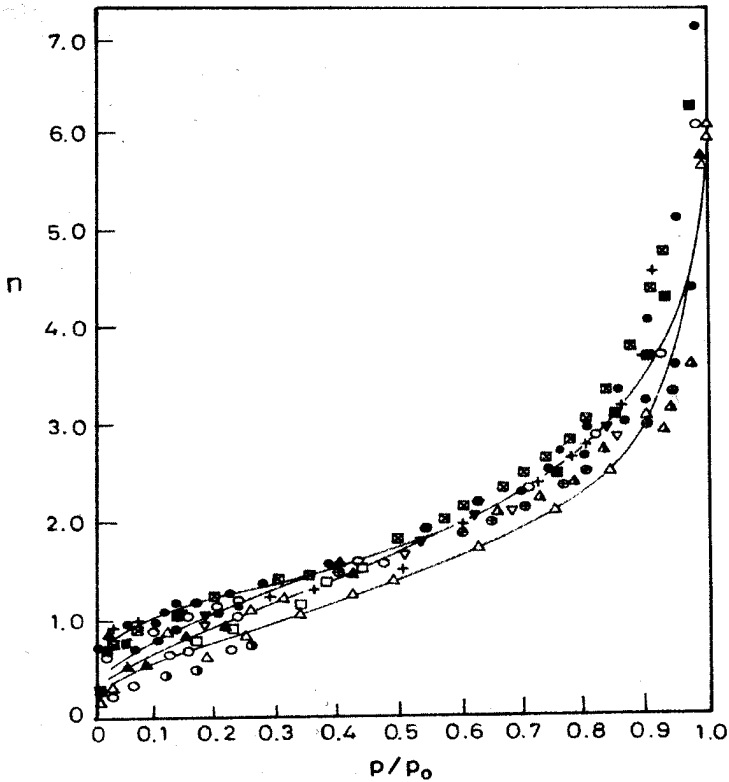


Abb. 2: Anzahl n der Adsorbatwasser-Monolagen in Abhängigkeit von der relativen Feuchte p/p_0 (aus Mikhail und Robens, 1983). Die verschiedenen Symbole beziehen sich auf unterschiedliche Substrate (ionischer Festkörper).

Sorptionswasser in porösen Medien

Da in porösen Medien wegen des in den Porenvolumina gehaltenen Wassers sowohl Adsorption als auch Absorption eine Rolle spielen können, hat es sich für diese Medien als sinnvoll erwiesen, den übergreifenden Terminus Sorptionswasser zu verwenden. Dabei unterscheidet man zwischen physikalisch und chemisch gebundenem Wasser.

Der Partialdampfdruck des Wasserdampfes über Wassereis ist im Gleichgewicht gemäß Sonntag (1990) im Temperaturbereich von $-65^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$ in guter Näherung gegeben mit

$$p_s [\text{Pa}] = 611.2 \text{ e}^{\frac{22.46 (T - 273.15)}{T - 0.53}} \quad (1)$$

Dies nimmt für hier relevante Temperaturen $T \gg 0.53 \text{ K}$ die Form

$$p [\text{Pa}] = 3.47 \cdot 10^{12} \text{ e}^{-\varepsilon_{\text{ice}}/kT[\text{K}]} \quad (2)$$

an. Diese Darstellung folgt auch direkt aus der Clausius-Clapeyron Gleichung für den Fall einer von der Temperatur unabhängigen Sublimationsenthalpie ε_{ice} . Mit den obigen Zahlen folgt pro Wassermolekül eine Sublimationsenergie von $\varepsilon_{\text{ice}} = 8.466 \cdot 10^{-20} \text{ W}_s = 0.528 \text{ eV}$. Bei einem mittleren Molekulargewicht des Wassers von 18,015 und mit einer Molekülmasse von $3,013 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ gilt dann für die molare Darstellung $\Delta H_{\text{ice}} = 49,154 \text{ kJ mol}^{-1}$. Hierbei wurde zur Umrechnung verwendet, dass 1 kJ mol^{-1} einem Wert von $1.7224 \cdot 10^{-21} \text{ W}_s = 0.0107 \text{ eV}$ pro Wassermolekül entspricht.

Eine die Eigenschaften des Permafrostes beeinflussende Tatsache ist, dass die Enthalpien für die Bindung von Sorptionswasser an Minerale die Sublimationsenthalpie des Wassereises übertreffen können. Dies ist die physikalische Ursache für das Postulat, dass auch gegenwärtig im oberen Marsboden in Tiefen von wenigen Dezimetern und Metern noch Sorptionswasser vorhanden sein kann, da es dort wegen seiner stärkeren Bindung an die Mineraloberflächen eine um Größenordnungen höhere Lebensdauer im Marsboden hat, verglichen mit dem in den oberen Metern wegen der relativ stärkeren Sublimation nicht mehr zu erwartenden Wassereis, das mithin erst in größeren und kälteren Tiefen von Dekametern oder Hektometern möglich ist, aus denen es auch in geologischen Zeitskalen noch nicht wegsublimiert sein kann. Dieses weiter unten detailliert diskutierte Ergebnis der Existenz von Sorptionswasser im oberen Marsboden bietet die physikalische Basis zum Verständnis der auf die Präsenz von Wasser im oberen Marsboden hinweisenden Beobachtungen von Mars Odyssey.

Spezifische Oberflächen

Poröse Materialien verfügen über „innere Oberflächen“, die im direkten Austausch mit umgebenden Medien stehen können. Diese inneren Oberflächen werden als „spezifische Oberflächen“ bezeichnet und als Fläche A pro Volumen oder pro Masse gemessen. Leider liegen für Materialien der Marsober-

fläche keine repräsentativen Werte für spezifische Oberflächen vor. Der einzige in der Literatur publizierte Wert basiert auf Modellüberlegungen im Rahmen der Interpretation der Viking 1 Daten (Ballou et al., 1978). Dieser Wert der spezifischen Oberfläche pro Masse des dortigen Marsbodens beträgt $S_M = 1.7 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$. Er liegt im Vergleich mit terrestrischen Mineralen am unteren Rand, da diese einen Bereich von $10^4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1} < S_M < 10^6 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ überstreichen (van Olphen and Fripiat, 1979), wobei Montmorillonite und Zeolithe am oberen Rand dieses Gebietes angesiedelt sind, während der untere Bereich typisch z.B. für Kaolinite ist.

Die spezifische Oberfläche S_V pro Volumen V eines Materials der Masendichte ρ_S ist darstellbar als $S_V = A/V = \rho_S S_M$. Mit $\rho_S = 1500 \text{ kg m}^{-3}$ folgt beispielsweise, dass die spezifische Oberfläche pro Volumen des Oberflächenmaterials des Mars mit einem massebezogenen Wert von $S_M = 1.7 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ mit $S_V = 2.55 \cdot 10^7 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3} = 2.55 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ gegeben ist. Der hierzu inverse Längenwert ist übrigens ein Maß für die Mikrostruktur des Materials.

Ein wichtiger Parameter zur Beschreibung von Adsorbatwasser ist die mittlere Flächenmassendichte Σ einer Monolage. Diese folgt aus der Oberfläche eines Wassermoleküls, die im Bereich von $(9.6 - 10.2) \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ liegt. Mit einer Masse des Wassermoleküls von $3 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$ folgt dann eine Flächenmassendichte im Bereich von $(3.125 - 2.94) \cdot 10^{-7} \text{ kg m}^{-2}$. Im Folgenden wird ein Wert $\Sigma = 3 \cdot 10^{-7} \text{ kg m}^{-2}$ verwendet.

Da die Dicke einer Monolage adsorbierten Wassers bei 0.3 nm liegt, folgt mit dem oben gegebenen Wert für die Flächenmassendichte einer Monolage Adsorbatwasser ein Volumen von 0.00765 m^3 Adsorbatwasser pro Kubikmeter Marsbodenmaterial mit spezifischer Oberfläche gemäß Ballou et al. (1978). Dies entspricht bei einer Masendichte des Marsbodens von $\rho_S = 1500 \text{ kg m}^{-3}$ und einer Wassermassendichte von 1000 kg m^{-3} einem Gewichtsanteil von 0.51 Gewichtsprozent (bezogen auf die Trockenmasse). In anderen Worten, und als generelle Orientierungszahl: 2 Monolagen Adsorbatwasser entsprechen ungefähr einem Wasseranteil im Marsboden von 1 Gewichtsprozent, wenn man den Wert von Ballou et al. (1978) für die spezifische Oberfläche zugrunde legt.

Sorptionsenthalpien

Das energetische Maß für die Bindung von Adsorbatwasser ist die Adsorptionsenthalpie bzw. Sorptionsenthalpie. Sie ist betragsmäßig gleich der bei der Adsorption (Sorptions) frei werdenden Adsorptionswärme. Wie bereits er-

wähnt, liegt die Adsorptionsenthalpie für Eis bei $\Delta H_{\text{ice}} = 49,154 \text{ kJ mol}^{-1}$, während die entsprechenden Werte für die Wasseradsorption an geeigneten Mineralen z.T. deutlich größer sein können, insbesondere bei zeolithischen Mineralen.

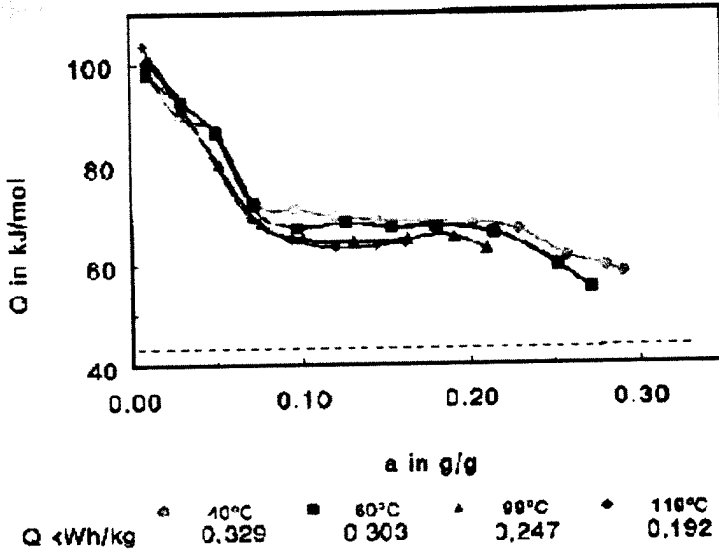


Abb. 3: Adsorptionswärme Q (Adsorptionsenthalpie) eines X-Zeolithes in Abhängigkeit vom Wassergehalt für unterschiedliche Temperaturen (Stach und Jänchen, 2003). Die gestrichelte Gerade stellt den Wert für flüssiges Wasser dar.

Im Rahmen einer Studie (Stach und Jänchen, 2003) ergaben sich die in den folgenden Abbildungen dargestellten Ergebnisse.

Der Wert der Adsorptionsenthalpie liegt also auch bei höheren Wassergehalten deutlich über dem Wert für Wassereis bzw. flüssiges Wasser bei 0°C . Offenbar nimmt die Enthalpie um so mehr zu, je weniger Monolagen vorhanden sind. Dies ist durch den damit möglichen direkteren „Durchgriff“ der attraktiven van der Waals-Kräfte an der Substratoberfläche erklärbar.

Bemerkenswert an der Abb. 3 ist, dass die Adsorptionskurven für sehr unterschiedliche Temperaturen nahezu die gleichen sind. Dies belegt, dass die Adsorptionsprozesse im Wesentlichen durch die energetische Bindung der Wassermoleküle an die Substratoberfläche zu charakterisieren sind.

Die beiden gezeigten Beispiele belegen, dass es mineralische Substanzen, vornehmlich solche mit zeolithischer Struktur gibt, die Adsorptionswasser

stark binden können. Die aufgeführten Ergebnisse wurden jedoch unter terrestrischen Laborbedingungen gewonnen.

Mit den höheren Adsorptionenthalpien des Wassers ΔH_{\min} an Mineraloberflächen im Vergleich zum Wassereis mit $\Delta H_{\text{ice}} < \Delta H_{\min}$ ist die Tatsache verknüpft, dass die Verdampfung von Adsorbatwasser von Mineraloberflächen weniger effektiv verläuft als die Sublimation von Eis. Das Verhältnis von Sublimationsrate Z zu Verdampfungsrate E ist darstellbar als $S = Z/E = \exp(\Delta H_{\min} - \Delta H_{\text{ice}})$. Es gibt an, wie viel länger verdampfendes Adsorbatwasser gegenüber einer gleichen Menge sublimierenden Wassereis überlebt. Dieser Faktor ist bei Mineralen mit Adsorptionenthalpien der oben genannten Größen von der Größenordnung 10^6 oder mehr für Bedingungen an und in der Marsoberfläche. Sorptionswasser dürfte also dort noch an Stellen vorkommen, deren Eis längst wegsублиmierte.

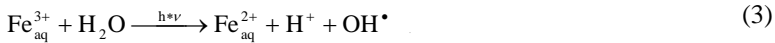
Ein zu dem Vorgehen über Adsorptionenthalpien äquivalenter Ansatz zum Verständnis der Wasseraufnahmeeigenschaften von Mineralen wurde von Bish et al. (2003) mit Untersuchungen an „hydrous minerals“ vorgestellt, der auf früheren Arbeiten (Carey und Bish, 1996) beruht.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Sorptionswasser, das eine wesentlich längere Überlebensdauer unter den thermophysikalischen Bedingungen an und unter der Marsoberfläche mittlerer und niederer Breiten hat als Wassereis, das Potenzial zur Erklärung der wasserbezogenen Mars Odyssey Ergebnisse hat.

Chemische Prozesse, vermittelt durch Sorptionswasser

Die Präsenz flüssigkeitsartigen Adsorbatwassers kann Einfluss auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften und auf ggf. durch Adsorbatwasser ermöglichte physikalische und chemische Prozesse im oberen Marsboden haben. Wasser löst Substanzen infolge seiner elektrostatisch polaren Struktur, es ist so etwas wie ein „universelles Lösungsmittel“. Die so möglichen und durch die Präsenz des Adsorbatwassers ggf. ermöglichten chemischen Prozesse können hier nur ansatzweise und mit ersten Beispielen dargestellt werden. Sollte sich bei vorgesehenen Experimenten bestätigen, dass Adsorbatwasser chemische Prozesse unter Marsbedingungen veranlassen kann, so eröffnen sich damit neue Ansätze für eine „adsorbatwasser-getragene Marsoberflächenchemie“. In diesem Sinne wurde im Jahr 2003 erfolgreich ein entsprechender Förderantrag an die DFG gestellt (Möhlmann und Sattler, 2003), der zu einer künftigen DFG-Förderung dieser Untersuchungen führte.

Ein noch ungeklärtes Phänomen der Marsoberfläche ist ihr hoher Oxidationsgrad. Dieser kann möglicherweise durch Adsorbatwasser mit verursacht sein, denn in der Marsoberfläche vorhandenes Haematit kann bei UV-Be-strahlung, wie sie an der Marsoberfläche gegeben ist, und in Präsenz von Wasser die stark oxidierenden Hydroxyl-Radikale frei setzen. Dieser Prozess wird als Photo-Fenton-Reaktion bezeichnet (Spacek et al., 1995):



Hydroxyl-Radikale oxidieren bei Freisetzung von Kohlendioxid die meisten organischen Substanzen. Die Photo-Fenton-Reaktion wird übrigens terrestrisch z.B. bei der Reinigung organischer Schmutzwasser verwendet. Analog zu diesen Oxidationsprozessen könnten daher auch organische Substanzen an der Marsoberfläche zersetzt werden, z.B. gemäss $\text{C}_x\text{H}_y + (4x + y) \text{OH}^{\bullet} \longrightarrow x \text{CO}_2 + (2x + y) \text{H}_2\text{O}$ Oxidation von Kohlenwasserstoffen durch OH Radikale). Dies könnte den merkwürdigen Befund erklären, dass mit den Viking-Missionen keine organischen Substanzen nachgewiesen werden konnten, obwohl allein durch das meteoritische Bombardment mit kohlig-chondritischen Meteoriten organische Materialien die Marsoberfläche erreicht haben müssen. Die Photo-Fenton-Reaktion bezieht ihre Energie aus der UV-Strahlung. Sie kann also auch bei den vergleichsweise kühleren Marstemperaturen uneingeschränkt wirksam sein.

Weiterhin kann Adsorbatwasser mit dem mit Anteilen zwischen (7 und 9) Gewichtsprozenten (Banin et al., 1992) im Marsboden nachgewiesenen SO_3 letztlich Schwefelsäure bilden. Die an der Marsoberfläche zu erwartenden, aber bisher mit spektroskopischen Fernerkundungsmethoden dort nicht nachweisbaren Karbonate könnten an ihren Oberflächen mit dieser Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt worden sein. Sie wären in diesem Falle in der Tat mit spektralen optischen Fernerkundungsmethoden nicht als Karbonate messbar. Die bei den Marstemperaturen im Vergleich zur Erde reduzierten chemischen Reaktionsraten können im Hinblick auf den Mars dadurch „kompensiert“ werden, dass für diese langsameren Prozesse im Rahmen der Evolution der Marsoberfläche über Milliarden von Jahren ausreichend Zeit zur Verfügung stand.

Diese Überlegungen haben gemeinsam mit Chemikern des DLR-Institutes für Technische Thermodynamik, Aussenstelle Köln, zu ersten qualitativen chemischen „Ja-Nein“-Experimenten geführt um zu prüfen ob die relativ geringen Wasseranteile in Form von Adsorbatwasser in der Tat überhaupt in der Lage sind, chemische Reaktionen zu befördern. Dazu wurden Haematit-Proben, die mit der atmosphärischen Feuchte im Gleichgewicht waren, und somit

Adsorbatwasser enthielten, mit einer Quecksilber-Bogenlampe UV bestrahlt. Gleichzeitig wurde die organische Substanz Isopropanol über die Probe geführt. Im Falle der Erzeugung von OH-Radikalen mit der Photo-Fenton-Reaktion müssten diese das Isopropanol in Kohlendioxid zerlegen, und das konnte in der Tat gemessen werden.

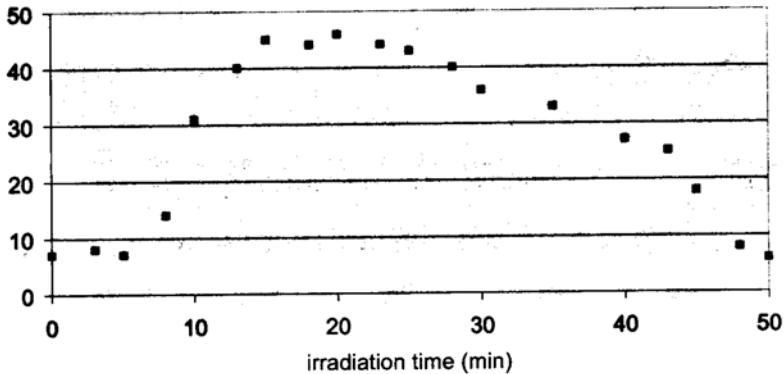
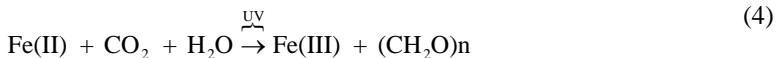


Abb. 4: Freisetzung von Kohlendioxid infolge der Oxidation von Isopropanol durch mit der Foto-Fenton-Reaktion erzeugte OH-Radikale (Möhlmann und Sattler, 2003)

Die UV-Lampe arbeitete nach ca. 10 Minuten effektiv. Danach sank nach anfänglicher Zunahme die CO₂-Produktion wieder ab, was eine Folge der langsam beginnenden Austrocknung der Probe ist. Nach ca. 40 Minuten wurde die UV-Bestrahlung abgeschaltet, worauf hin die CO₂-Erzeugung wieder stärker zurück ging.

Von Interesse ist, dass es im Permafrost der Erde gefundene anaerobe Photosynthese-Bakterien gibt, die zweiwertiges Eisen (Fe(II)), wie es über die Photo-Fenton-Reaktion aus dreiwertigem Eisen (Fe(III)) entstehen kann, wieder in dreiwertiges Eisen (Fe(III)) in Form rot-brauner Eisenoxide verwandeln (Ehrenreich und Widdell, 1994). Diese über das UV photosynthetisierenden anaeroben Bakterien nutzen das solare UV zur Einbindung von CO₂ in organische Kohlenstoffverbindungen ((CH₂O)_n). Der Elektronendonator für diese Photosynthese ist das zweiwertige Eisen, das mit dieser Reaktion z.B. festes Ferrihydrit (Fe(OH)₃) erzeugt. Generell gilt gemäß Nealson und Stahl (1997)



Bemerkenswert ist, dass somit die Photo-Fenton-Reaktion und die Eisen oxidierenden Bakterien einen geschlossenen Prozess-Zyklus bilden können, der aus dem solaren UV seine Energie bezieht, und neben dem UV nur Eisen CO_2 und Wasser benötigt. Alle diese Komponenten sind an und in der Marsoberfläche vorhanden.

Erste laborative Tests zum temperatur- und feuchteabhängigen Verhalten solcher Permafrostkulturen haben gemeinsam mit der Potsdamer Forschungsstelle des AWI begonnen.

Thermische Modellierungen

Der Tagesgang der Temperatur $T(z,t)$ in der Marsoberfläche kann in guter Näherung über die Festkörperleitfähigkeit des Marsbodens modelliert werden. Dann gilt

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = \Delta T(z,t) \quad (5)$$

Die „obere“ Randbedingung an der Oberfläche $z=0$ ist mit der Energiebilanz an der Oberfläche gegeben:

$$\frac{1 - A}{r_h^2} S_c f(\text{loc},t) = -\frac{\lambda}{L} \left. \frac{\partial T(z,t,\text{loc})}{\partial z} \right|_{z=0} + \varepsilon \sigma T^4(z=0,t,\text{loc}) \quad (6)$$

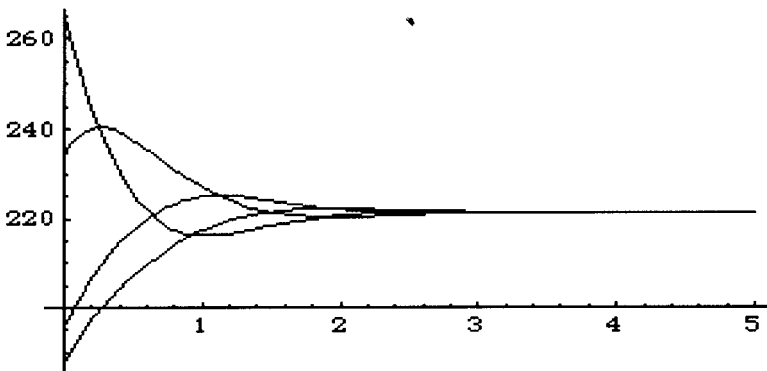


Abb. 5: Tiefenprofile der Temperatur zu Sonnenaufgang (untere Kurve), Mitternacht (nächst höhere Kurve), Sonnenuntergang (zweithöchste Kurve) und Mittag (obere Kurve). Die Tiefe ist in Einheiten der täglichen thermischen Eindringtiefe L gegeben, die Temperatur in K.

Hierbei ist λ die Wärmeleitfähigkeit, ρ die Massendichte des Bodenmaterials und c die Wärmekapazität. Die thermische Trägheit ist definiert als $I = \sqrt{\lambda \rho c}$, und z ist die mit $x=z/L$ auf die tägliche thermische Eindringtiefe $L = \sqrt{\lambda P / \rho c} = \lambda \sqrt{P} / I$ normierte dimensionslose Tiefe. Analog ist die Zeit t mit $t = P\tau$ auf die Rotationsperiode P normiert. Die Funktion $f(\text{loc}, t)$ beschreibt die lokale- und Zeitabhängigkeit des solaren Einstrahlungswinkels an der Oberfläche. Für die Modellrechnungen wurde ein äquatorialer Ort gewählt. Die Solarkonstante hat (bei 1 AU) einen Wert von $S_c = 1368 \text{ W m}^{-2}$, A ist die Albedo, und ε die Emissivität der Marsoberfläche.

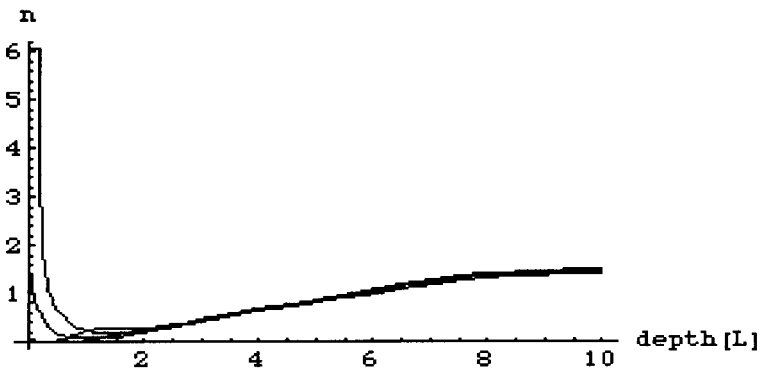


Abb. 6 : Tiefenprofil der Anzahl von Adsorbatwasserlagen „n“ für das mit Abb. 5 gegebene Temperaturfeld.

Abb. 6 beschreibt die Tagesvariation der Temperatur in ihrer Abhängigkeit von der Tiefe. Die verwendeten Parameter sind bezogen auf die Landestelle der Mars-Express-Landesonde Beagle 2: $A = 0.2361$, $I = 40 \text{ W s}^{1/2} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-1}$. Die als obere Randbedingung vorgegebene Oberflächentemperatur wurde für Herbstbedingungen der European Mars Climate Database (Lewis et al., 1999) entnommen. Die resultierende tägliche thermische Eindringtiefe nimmt bei Werten für Massendichte $\rho = 1500 \text{ kg m}^{-3}$ und einer für Basalte typischen Wärmekapazität von $c = 837 \text{ W s kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ einen Wert von $L = 0.95 \text{ cm}$ an. Offenbar reichen die täglichen Variationen nur bis in eine Tiefe von ca. 3 L, also von wenigen Zentimetern. Die Jahresvariation ist analog noch bis in Tiefen von mehreren Dezimetern spürbar. Die Temperatur liegt mithin in Tiefen von Dezimetern und darunter bei einem konstanten Wert von 220 K. Verwendet man nun einen atmosphärischen Wassergehalt von 10 pr μm , so folgt mit den berechneten Temperaturprofilen über die die in Abb. 2 dargestellte Rela-

tion von Mikhail und Robens (1983) letztlich eine Beziehung der Art $n(p/p_0) = n(T(z,t))$. Das resultierende Tiefenprofil der Adsorbatwasserbelegung ist in Abb. 6 dargestellt. Offenbar tendiert der Wassergehalt für größere Tiefen im Dezimeterbereich gegen ungefähr zwei Monolagen (Möhlmann, 2004). In dem zumindest zeitweise erwärmten höher liegenden Zwischengebiet nimmt der Wassergehalt ab, während er direkt an der Oberfläche in Folge der Wechselwirkung mit der Atmosphäre wieder zunimmt. Der resultierende Tagesgang an der Oberfläche ist mit der Abb. 7 gegeben. Sättigung des Wasserdampfgehaltes tritt während der Nachtstunden und in frühen Morgenstunden auf. Dies erklärt die Beobachtungen von Frostablagerungen an der Oberfläche und Morgennebel über der Oberfläche.

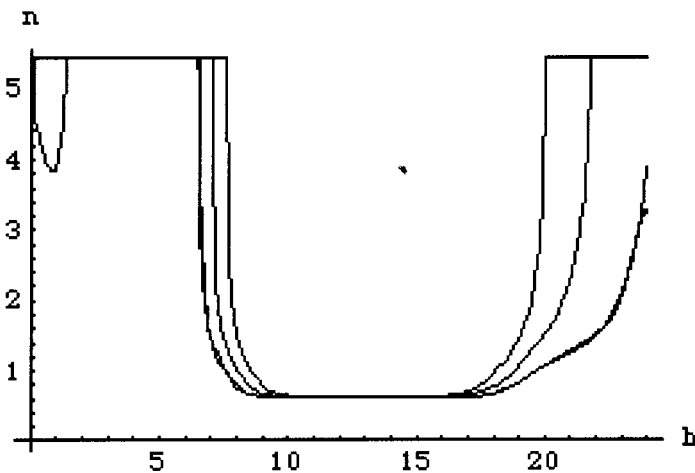


Abb. 7: Tagesgang des Wassergehaltes (relative Feuchte p/p_0) an der äquatorialen Oberfläche für Frühling, Sommer und Herbst.

Thermophysikalisches Modell des oberen Marsbodens mittlerer und niederer Breiten

Die oben dargestellten thermophysikalischen Modellrechnungen führen zu dem Ergebnis, dass in einer ersten groben Modellierung die Marsoberfläche im Hinblick auf den Wassergehalt als aus drei Schichten bestehend angesehen werden kann.

Die Oberfläche wechselwirkt am direktesten mit dem Wassergehalt der Atmosphäre. Der Wassergehalt in der unteren Marsatmosphäre in niederen

Breiten ist größenordnungsmäßig gegeben mit der Höhe h präzipitierten Wassers mit $h = 10 \text{ pr } \mu\text{m}$. Dies ist für eine Massendichte des Wassers von $\rho_W = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ äquivalent einer Oberflächenmassendichte des Wassers von $m/F = \rho_W V/F = \rho_W h = 10 \text{ g m}^{-2}$ auf einer Fläche F der Marsoberfläche. Falls die $10 \text{ pr } \mu\text{m}$ atmosphärischen Wassers in einer Monolage des Marsbodens mit einer spezifischen Oberfläche von $S_M = 1.7 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ (Ballou et al., 1978) adsorbiert würden, dann betrüge die Höhe H_L des so angefeuchteten Bodens $H_L = 1.31 \text{ mm}$. Im Falle größerer spezifischer Oberflächen wäre diese Höhe entsprechend geringer. Diese Abschätzung zeigt, dass der direkte adsorptive Austausch der Atmosphäre mit dem oberen Marsboden in einer dünnen „aktiven“ Schicht der Dicke von ca. 1 mm am wirksamsten ist. Diese obere „Haut“ kann zeitweise mit vielen Monolagen Adsorbatwasser belegt sein. Dabei können die oberen Monolagen, die nicht mehr von der Substratoberfläche beeinflusst werden und die sich demzufolge in ihren Eigenschaften dem flüssigen Wasser angleichen, gefrieren und so z.B. zum an der morgendlichen Oberfläche beobachteten Morgenfrost führen. Am Tage ist diese Oberfläche infolge der höheren Temperaturen ausgetrocknet (vgl. Abb. 7).

Unterhalb dieser dünnen „Haut“ befindet sich eine Schicht, die infolge der täglichen Erwärmung zumindest zeitweise noch relativ warm (vgl. Abb. 5) und dem gemäß trockner ist. Unterhalb dieser Übergangsschicht hat der Boden eine Temperatur von ungefähr 220 K. Dem entspricht ein Wassergehalt von ca. zwei Monolagen (vgl. Abb. 6). Je nach der Größe der spezifischen Oberfläche kann der Gehalt an Adsorbatwasser im Bereich von 1 Gewichtsprozent bis zu 10 Gewichtsprozent (und ggf. mehr) liegen.

Die Tiefenstruktur des oberen Marsbodens stellt sich mit dieser ersten groben thermophysikalischen Unterteilung folgendermaßen dar:

- I. Obere „Haut“ von 1 mm (oder weniger) Tiefe, die im Tagesgang zeitweise wassergesättigt und zeitweise trocken sein kann.
- II. „Übergangsschicht“ von ungefähr 3 L Tiefe (einige Zentimeter bis zu wenigen Dezimetern), die im Vergleich zu der unterliegenden Schicht relativ trocken ist.
- III. Thermisch stabile „Grundschrift“ unterhalb einiger Zentimeter bzw. weniger Dezimeter mit einer Adsorbatwasserbelegung von ca. zwei Monolagen. Diese Grundschrift zeigt sich vornehmlich in den wasserbezogenen Mars Odyssey Resultaten, die natürlich zusätzlich zum Adsorbatwasser den hier nicht diskutierten Gehalt an chemisch gebundenem Wasser erfasst haben.

Der ESA und der NASA wurden Experimentvorschläge unterbreitet um den herausfordernden „Skandal“ fehlender Wassermessungen am Mars und resultierender physikalischer und chemischer Bodenuntersuchungen mit im Jahre 2009 startenden Lande-Missionen zu beheben.

Literatur

- Anderson, D.M., 1968. Undercooling, freezing point depression, and ice nucleation of soil water. *Israel J. of Chemistry*, 6, 349–355.
- Anderson, D.M., A.R. Tice, 1972. Predicting unfrozen water contents in frozen soils from surface area measurements, *Highw.Res. Record* No. 393, 12–18.
- Anderson, D.M., N.R. Morgenstern, 1973. *Permafrost Proc. 2nd Int. Conf.* (Washington, DC: National Academy of Science), 257–288.
- Ballou, E.V., Wood, P.C., Wydeven, Th., Lehwalt, M.E., Mayck, R.E., 1978. Chemical interpretation of Viking Lander 1 life detection experiment. *Nature*, 271, 644–645.
- Banin, A., Clark, B.C., Wänke, H., 1992. Surface Chemistry and Mineralogy. In: H.H. Kieffer, B.M. Jakosky, C.W. Snyder, M.S. Matthews, (Eds.), *Mars*, University of Arizona Press, Tucson & London, pp. 594–625.
- Bish, D.L., Carey, J.W., Vaniman, D.T., Chipera, S.J., 2003. Stability of hydrous minerals on the martian surface. *Icarus*, 164, 96–103.
- Carey, J.W, Bish, D.L., 1996. Equilibrium in the clinotilolite-H₂O system. *American Mineralogist*, 81, 952–962.
- Dash, J.G., Haying Fu, J.S. Wettlaufer, 1995. The premelting of ice and its environmental consequences, *Rep.Prog.Phys.*, 58, 115–167.
- Ehrenreich, A., Widdell, F., 1994. Anaerobic oxidation of ferrous iron by purple bacteria, a new type of phototrophic metabolism, *Appl. Environ. Microbiol.* 60, 4517–4526.
- Feldman, W.C., T.H. Prettyman, S. Maurice, J.J. Plaut, D.L. Bish, D.T. Vaniman, M.T. Mellon, A.E. Metzger, S.W. Squyres, S. Karunatillake, W.V. Boynton, R.C. Elphic, H.O. Funsten, D.J. Lawrence, Tokar R.L., 2003. The global distribution of near-surface hydrogen on Mars, *JGR-Planets*, submitted July 2003.
- Henderson, M.A., 2002. The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, *Surface Science Reports*, 46, 1–308.
- Lewis, S. R., M. Collins, P. L. Read, F. Forget, F. Hourdin, R. Fournier, C. Hourdin, O. Talagrand, J.-P. Huot, A climate database for Mars. *JGR*, 104 (E10), 24177–24194, 1999.
- R. Sh. Mikhail, E. Robens, 1983. *Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surfaces*. Wiley, Chichester, UK.
- Möhlmann, D., 2002. Adsorption water in mid- and low latitude Martian soil. *ESA SP-518*, 169–172.

- Möhlmann, D., 2004. Water in the upper martian surface at mid- and low-latitudes: presence, state, and consequences, *Icarus*, 168, 318–323.
- Möhlmann, D., Ch. Sattler, 2003. DFG-Antrag „Liquid-like adsorption water in the Martian surface“.
- Nealson, K.H., D.A. Stahl, 1997. Microorganisms and Biochemical cycles: What can we learn from layered microbial communities? In: *Reviews in Mineralogy Vol 35, Geomicrobiology; Interaction between Microbes and Minerals*, Eds. J.F. Banfield und K.H. Nealson, Mineralogical Society of America.
- Pearson, T.T., Derbyshire W., 1974. NMR Studies of Water Adsorbed on a Number of Silica Surfaces, *J. Coll. Interf. Sciences*, 46, No. 2, 232–248.
- Sonntag, D., 1990. Important new values of the physical constants of 1986; vapour pressure formulations based on the ITS-90, and psychrometer formulae. *Z. Meteorol.* 5, 340–344.
- Spacek, W., Bauer, R., Heisler, G., 1995. Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment – comparison between photodegradation with TO₂ and the photo-Fenton reaction, *Chemosphere*, Vol. 30, 477–484.
- Stach, H.G., Jänchen, J.E., 2003. Study for DLR-PF: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Wasseradsorption an marsähnlichen Materialien, Berlin.
- Staszczuk, P., 1995. Study of the Adsorbed Liquid Films on Solid Surfaces by Means of the controlled Rate Thermal Analysis, in *Proceedings of the XXVth International Conference on Vacuum Microbalance techniques*, Marrakech, Morocco, M.b.B. Chanaa, Editor, Facult des Sciences Semlalia, University Cadi Ayyad: Marrakech, p. 240–245.
- Stillinger, F.H., 1980. Water revisited, *Science*, 209 (4455): p. 451,457.
- Thiel, P.A., Madey T.E., 1987. The interaction of water with solid surfaces, *Surface Science Reports*, 7, p. 211.
- van Olphen, H., Fripiat, J.J. (Editors), 1979. *Data Handbook for Clay Materials and other Non-metallic Minerals*, Pergamon, Tarrytown, N.Y., USA.