

Marian SZURGOT¹

**IDENTYFIKACJA MINERAŁÓW NOWEGO UREILITU NWA XXX
ZA POMOCĄ SPEKTROSKOPII RAMANA**
IDENTIFICATION OF MINERALS OF A NEW NWA XXX UREILITE
BY RAMAN SPECTROSCOPY

Abstract: New NWA XXX ureilite found in 2006 was investigated by confocal Raman microspectroscopy to determine mineral composition of the meteorite. Olivines, orthopyroxenes, orthoclase, graphite and diamond have been identified and characterized.

Keywords: confocal Raman micro-spectroscopy, extraterrestrial matter, ureilites, meteorites

WSTĘP

Mikrospektroskopia Ramana jest wykorzystywana w badaniach minerałów i skał ziemskich i pozaziemskich od lat 70-tych ubiegłego wieku. W odniesieniu do badań materii pozaziemskiej jest stosunkowo nową metodą analityczną. Należy ona do spektroskopii rozproszonych i jest uważana za technikę, która nie niszczy próbek, a dla unikalnych okazów materii pozaziemskiej ma to duże znaczenie. Każdy minerał posiada specyficzne widmo ramanowskie pozwalające na jego identyfikację i charakteryzację. Widma minerałów znanych są zapisywane i umieszczane w bazach widm ramanowskich (Stucki & Reusser 1999, Gillet 2002, Smith & Dent 2005).

Nasze wcześniejsze i obecne badania meteorytów metodą spektroskopii ramanowskiej poświęcono identyfikacji i charakteryzacji minerałów pozaziemskich (Szurgot et al. 2007, Szurgot et al. 2009). Szczególną uwagę poświęcamy pozaziemskim fazom węglowym (Szurgot et al. 2006, Karczemka et al. 2007, Gucsik et al. 2008a,b).

Celem niniejszej pracy było zidentyfikowanie głównych minerałów ureilitu NWA XXX znalezione w 2006 roku. Meteoryt ten został wstępnie sklasyfikowany jako ureilit (Cimała - informacja ustna, 2007). Dzięki Panu Marcinowi Cimale dwie próbki meteorytu trafiły do prywatnej kolekcji autora, co umożliwiło przeprowadzenie badań tego meteorytu różnymi technikami. Nasze dotychczasowe badania objęły analizę faz węglowych: diamentu i grafitu oraz analizę składu izotopowego obecnego w meteorycie węgla (Karczemka et al. 2008), a także analizę zawartości pierwiastków tworzących ten meteoryt (Szurgot 2009).

METODY BADAŃ

Do identyfikacji zarówno faz krystalicznych jak i amorficznych, wykorzystano spektroskopię Ramana. Dysponowano okazem meteorytu NWA XXX o masie 2.55 g i grubości 2.5 mm (zgląd) (Fig. 1).

Widma Ramana rejestrowane były przy użyciu spektrometru Ramana T-64000 firmy Jobin-Yvon, wyposażonego w mikroskop konfokalny BX-40 firmy Olympus. Wzbudzenia dokonywano wiązką lasera argonowego o dł. 514,5 nm, firmy LEXEL. Pomiar

¹ Centrum Nauczania Matematyki i Fizyki Politechniki Łódzkiej, Al. Politechniki 11, 90-924 Łódź. mszurgot@p.lodz.pl; mszurgot@lodd.p.lodz.pl

realizowano wykorzystując obiektyw o powiększeniu 50X. Zdolność rozdzielcza metody 1µm.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Okaz badanego meteorytu NWA XXX pokazano na Fig 1. Tekstura meteorytu widoczna zarówno w świetle widzialnym jak i w obrazach z mikroskopu elektronowego jest typowa dla ureilitów. Cechą charakterystyczną tej grupy meteorytów jest obecność w głównej masie meteorytu dobrze rozróżnialnych ziaren oliwinów i piroksenów. W obszarach międzyziarnowych obecne są różne fazy węglowe, tlenki żelazo-niklu, troilit oraz kamacyt w postaci mikrokryształów oraz żyłek.

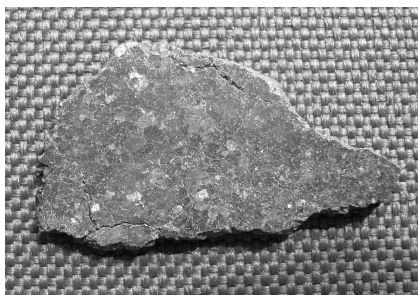


Fig. 1. Ureilit NWA XXX z widocznymi minerałami tworzącymi substancję meteorytu. Główne minerały meteorytu to oliwin i piroksen. Pole widzenia 30 mm x 20 mm.

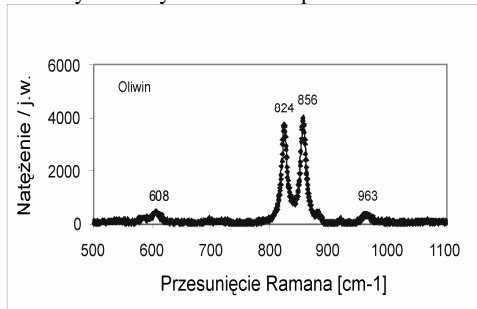


Fig. 2. Widmo Ramana z mikroobszaru oliwinowego ureilitu NWA XXX. Dominujące linie 824,5 i 856 cm^{-1} są charakterystyczne dla oliwinu. Zawartość fajalitu w oliwinie określona w oparciu o położenia pików ramanowskich wynosi 3 %, a zawartość forsterytu 97 %. Oznacza to skład oliwinu $\text{Fa}_{3}\text{Fo}_{97}$.

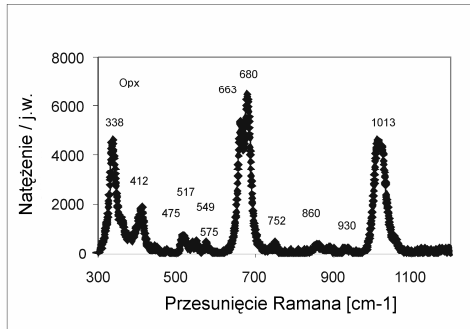


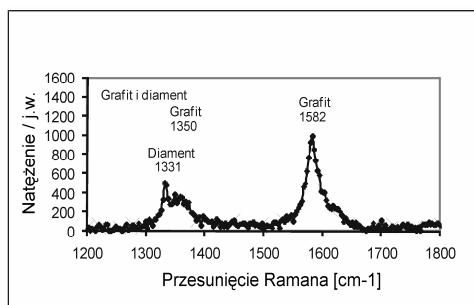
Fig. 3. Widmo Ramana z mikroobszaru piroksenowego ureilitu NWA XXX. Dublet 663 cm^{-1} i 680 cm^{-1} oraz pik 1013 ze skrzydłem 1024 cm^{-1} oznaczają, że minerałem obecnym w tym miejscu meteorytu jest piroksen rombowy (ortopiroksen). Dla ortopiroksenu określono stosunek molowy $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Ca}\approx 0.80$ z położenia pików ramanowskich. Zawiera on dużo enstatytu. Według innego skalowania jego przybliżony skład wygląda następująco - $\text{En}_{87}\text{Fs}_{13}$.

Widma EDS otrzymane z różnych mikroobszarów ureilitu potwierdzają obecność typowych dla ureilitów minerałów: oliwinu, piroksenu oraz faz węglowych (Szurgot 2009).

Przykładowe widma ramanowskie z różnych części achondrytu NWA XXX prezentowane są na Fig. 2-5. Wskazują one w NWA XXX na obecność oliwinów $(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ (Fig. 2), ortopiroksenów $(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (Fig. 3), oraz grafitu C i diamentu (Fig. 4). Grafit i diament współlistnieją we wspólnych skupieniach (Fig. 4). Współlistnienie

grafitu i diamentu było stwierdzane w trakcie naszych wcześniejszych badań (Karczewska et al. 2008, Karczewska et al. 2009, Jakubowski et al. 2009). Spektroskopia Ramana potwierdza, że w achondrycie NWA XXX są obecne także skalenie, reprezentowane przez ortoklaz $K[AlSi_3O_8]$ (Fig. 5).

Widma Ramana ureilitu NWA XXX, przez porównanie z widmami wzorcowymi minerałów zamieszczonymi w bazach danych oraz publikacjach, umożliwiły nam, poza identyfikacją, także określenie przybliżonego składu minerałów. Położenia pików ramanowskich dubletu oliwinu 820 (linia DB1) i 850 (linia DB2) cm^{-1} pozwoliło na określenie składu Fo-Fa w oliwinie (Fa_3Fo_{97} , Fig. 2). Natomiast położenia pików dubletu ortopiroksenów (linie około 660 i 680 cm^{-1}) umożliwiły określenie stosunku molowego Mg/Mg+Fe+Ca. W oparciu o skalowanie składu tych minerałów podane w literaturze (Huang et al. 2000; Kuebler et al. 2006) określono, iż wynosi on 0.80 (Fig. 3).



Rys. 4. Widmo Ramana z mikroobszaru ureilitu NWA XXX zawierającego grafit i diament. Dominujące linie 1350 i 1582 cm^{-1} świadczą o obecności grafitu (pasmo D (1350 cm^{-1}) oraz pasmo G (1582 cm^{-1}), natomiast linia 1331 cm^{-1} diamentu (D).

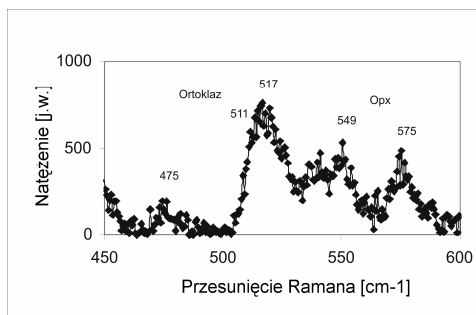


Fig. 5. Widmo Ramana z mikroobszaru piroksenowego meteorytu NWA XXX. Linie 475 cm^{-1} oraz 511 cm^{-1} pokazują obecny w tym obszarze ortoklaz. Jest to część widma z Fig. 3, która dokumentuje obecność rzadkiego w ureilitach skalenia.

Położenia pików 511 i 475 cm^{-1} w achondrycie NWA XXX dało możliwość jego identyfikacji jako ortoklazu (Freeman et al. 2003).

Skład pierwiastkowy nowego ureilitu NWA XXX jest zdominowany przez sześć pierwiastków: O, Mg, Fe, Si, Ca oraz C, które łącznie stanowią 98.5 % masy tego meteorytu (Szurgot 2009). Pięć pierwszych pierwiastków (około 96 % wagi) tworzy krzemiany: oliwin i pirokseny, a 2.7 % wagi przypada na różne fazy węgla. Mikroanaliza rentgenowska EDX wskazała na obecność oliwinu, klinopiroksenu pigeonitu i faz węglowych (Szurgot 2009), a spektroskopia Ramana potwierdziła obecność oliwinu, ortopiroksenu, grafitu, diamentu i ortoklazu. Oliwin w achondrycie NWA XXX zgodnie z danymi spektroskopii ramanowskiej ma skład Fa_3Fo_{97} , a wg danych mikroanalizy rentgenowskiej ma skład Fa_8Fo_{92} . Skład pigeonitu określony w oparciu o dane mikroanalizy rentgenowskiej to $En_{82}Fs_{11}Wo_7$ (Szurgot 2009), natomiast piroksen rombowy wg danych spektroskopii Ramana ma skład $En_{87}Fs_{13}$. Zidentyfikowane w badanym meteorycie fazy mineralne wskazują na jego przynależność do grupy ureilitów (Norton 2002, Hutchison 2004, Manecki 2004, Hurnik & Hurnik 2005). Ureility podzielono na dwie główne grupy: ureility typowe i ureility poikilitowe (Goodrich 1992). Nasze dotychczasowe badania wskazują, że meteoryt NWA XXX należy do grupy ureilitów typowych.

Określona metodą Archimedesesa gęstość ureilitu NWA XXX wynosi 3.33 g/cm^3 . Jest ona zbliżona do gęstości oliwinów i gęstości piroksenów. Forsteryt ma gęstość 3.22, fajalit

4.38, a oliwin $\text{Fo}_{90}\text{Fa}_{10}$ 3.33 g/cm^3 . Gęstość enstatytu jest w przedziale wartości 3.1-3.3, gęstość bronzytu 3.2-3.5, ferrosylitu 3.2, a wollastonitu 2.8-3.1 g/cm^3 (Szurgot 2003). Dane te potwierdzają, że dominującymi minerałami ureilitu NWA XXX są oliwiny i pirokseny. Gęstość ureilitu NWA XXX jest względnie wysoka, ale mieści się w zakresie średniej gęstości ureilitów $3.14 \pm 0.22 \text{ g/cm}^3$ (Consolmagno et al. 2008). Ponieważ gęstość ureilitu NWA XXX jest zbliżona do średniej gęstości ziaren (gęstości minerałów) ureilitów $3.34 \pm 0.09 \text{ g/cm}^3$ (Consolmagno et al. 2008) oznacza to małą porowatość tego ureilitu.

Podziękowania. Serdecznie dziękuję Prof. dr hab. Łukaszowi Karwowskiemu i Prof. dr hab. inż. Andrzejowi Maneckiemu za zainteresowanie przebiegiem badań i cenne rady. Dr Marcinowi Kozaneckiemu i mgr inż. Krzysztofowi Kisielowi dziękuję serdecznie za współpracę podczas badań spektroskopowych. Panu Marcinowi Cimale wyrażam wdzięczność za udostępnienie meteorytu do badań.

LITERATURA

- CONSOLMAGNO G. J., BRITT D. T., HACKE R. J., 2008. The significance of meteorite density and porosity, *Chemie der Erde*. 68.1-29.
- FREEMAN J. J., WANG A., KUEBLER K. E., HASKIN L. A., 2003. Raman spectroscopic characterization of the feldspars – implications for in situ surface characterization in planetary exploration, *Lunar Planet. Sci.*, XXXIV. #1676.
- GILLET P., 2002. Applications of vibrational spectroscopy to geology, [w:] *Handbook of Vibrational Spectroscopy. Applications in Industry, Materials and the Physical Sciences*. 4. 3169-3191.
- GOODRICH C. A., 1992. Ureilites: a critical review, *Meteoritics*. 27. 327-352.
- GUCSIK A., VERCHOVSKY A. B., OTT U., MAROSITS E., KARCZEMSKA A., KOZANECKI M., SZURGOT M., FISENKO A. V., SEMENOVA L. F., 2008a. Meteoritic nanodiamond: A micro-Raman spectroscopical overview, *Lunar Planet. Sci.* XXXIX. Abstract #1201.
- GUCSIK A., OTT U., MAROSITS E., KARCZEMSKA A., KOZANECKI M., SZURGOT M., 2008b. Micro-Raman study of nanodiamonds from Allende meteorite, *Proc. IAU Symposium No. 251*, S. Kwok, S. Sandford (eds.). 335-339.
- HUANG E., CHEN H., HUANG T., LIN E. H., JI-AN-XU, 2000. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes, *Amer. Mineral.*, 85. 473-479.
- HURNIK B., HURNIK H., 2005. *Materia kosmiczna na Ziemi, jej źródła i ewolucja*. Poznań.
- HUTCHISON R., 2004. *Meteorites: a petrologic, chemical, and isotopic synthesis*. Cambridge.
- JAKUBOWSKI T., KARCZEMSKA A. T., KOZANECKI M., GUCSIK, A., STANISHEVSKY, A., MITURA, S., 2009. Micro-Raman spectroscopy of diamonds from hot desert ureilites, *Lunar Planet. Sci. Conf.*, XXXX. Abstract #1382.
- KARCZEMSKA A. T., KOZANECKI M., SZURGOT M., SOKOŁOWSKA A., MITURA S., 2007. Raman spectroscopy studies of meteoritic diamonds, *Diamonds Rel. Materials*, 16. 781-783.
- KARCZEMSKA A. T., SZURGOT M., KOZANECKI M., SZYNKOWSKA M. I., RALCHENKO V., DANILENKO V. V., LOUDA P., MITURA S., 2008. Extraterrestrial, Terrestrial and Laboratory Diamonds-Differences and Similarities, *Diamonds Rel. Materials*. 17. 1179-1185.
- KARCZEMSKA A., JAKUBOWSKI T., KOZANECKI M., SZURGOT M., GUCSIK A., MITURA S., 2009. Micro-Raman spectroscopy of diamonds from JaH 054 and Sahara

- 98505 ureilites, statistics research, Conference on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies, Mainz. #3025.pdf
- KUEBLER K. E., JOLLIFF B. L., WANG A., HASKIN A., 2006. Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70. 6201-6222.
- MANECKI A., 2004. Encyklopedia minerałów z polskim i angielskim słownikiem nazw. *Minerały Ziemi i materii kosmicznej*. Kraków.
- NORTON O. R., 2002. *The Cambridge Encyclopedia of Meteorites*. Cambridge.
- SMITH E., DENT G., 2005. *Modern Raman spectroscopy – A practical approach*. Chichester.
- STUCKI A., REUSSER E., 1999. Spektroskopia ramanowska w badaniach meteorytów, *Meteoryt 2/99*. 11-13.
- SZURGOT M., KARCZEWSKA A., KOZANECKI M., 2006. Extraterrestrial diamonds. [w:] *Nanodiam*, MITURA, S. i in. (red.), Warszawa. 259-287.
- SZURGOT M., KOZANECKI M., KARCZEWSKA A., MITURA S., 2009. Zastosowanie spektroskopii Ramana w badaniu minerałów pozaziemskich wybranych meteorytów, *Roczniki Polskiego Towarzystwa Meteorytowego* 1. 23a.
- SZURGOT M., POLAŃSKI K., KOZANECKI M. 2007. Kompleksowe zastosowanie metod analitycznych do badań chondrytów, *Materiały II Seminarium Meteorytowego Olsztyn 2005*. Sosnowiec. 93-98.
- SZURGOT M., POLAŃSKI K., KRYSZEK M., 2008, Studies of extraterrestrial minerals in NWA4047 meteorite, *Cryst. Res. Technol.* 43. 656-665.
- SZURGOT M., 2009. Badania ureilitu NWA XXX za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej, *Roczniki Polskiego Towarzystwa Meteorytowego* 1. 19.
- SZURGOT M. 2003. Własności termofizyczne meteorytów. Ciepło właściwe, [w:] *Materiały II Seminarium Meteorytowego Olsztyn*. 2003. 136-145.