

Marian SZURGOT¹, Izabela TSZYDEL²

Zastosowanie spektroskopii Ramana do identyfikacji minerałów meteorytu NWA 4967

Application of Raman Spectroscopy for Identification of NWA 4967 Meteorite Minerals

Abstract: Carbonaceous chondrite NWA 4967 was investigated by confocal Raman micro-spectroscopy. Olivine (Fa₀₋₆₈), orthopyroxene with high En₉₅₋₁₀₀ and low enstatite content En₂₅₋₅₈, clinopyroxene, plagioclase, withlockite, cristobalite, coesite, graphite and diamond have been identified and characterized. Two groups of olivines have been detected: one with high Fo content Fo₈₀₋₁₀₀ and another with relatively high Fa content Fa₃₀₋₆₈. Diamond is common and exhibits the wide range of Raman shift between 1298 and 1339 cm⁻¹ with dominant peak at 1332 cm⁻¹ as in the case of terrestrial diamonds. Distributions of Raman peaks for olivines and carbon phases have been analyzed.

Keywords: Confocal Raman micro-spectroscopy, extraterrestrial matter, meteoritic diamond, NWA 4967

Wstęp

Mikrospektroskopia Ramana jest jedną z bardziej uniwersalnych, współczesnych technik analitycznych stosowanych w badaniach minerałów, skał, stopów i kompozytów. Spektroskopia Ramana należy do spektroskopii rozproszonych, jest techniką optyczną, która nie niszczy próbek, o ile nie są stosowane zbyt duże natężenia promieniowania wzbudzającego. Spektroskopia ramanowska umożliwia określenie składu chemicznego, formy krystalicznej, stopnia uporządkowania, rozkładu przestrzennego naprężeń oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w badanym materiale. Technika tą bada się substancje stałe, ciekłe oraz gazowe. Mineral oświetla się monochromatycznym promieniowaniem lasera. Dzięki zjawisku Ramana w widmie światła rozproszonego pojawiają się linie, które nie występują w świetle padającym, a ich liczba i położenie zależą od budowy wewnętrznej cząsteczek substancji rozpraszającej, pobudzanych do drgań przez pole promienio-

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

² Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90 924 Łódź

wania (Stucki & Reusser 1999). Fotony światła rozproszonego niosą informacje o energiach przejść oscylacyjnych i rotacyjnych w materii.

Widmo Ramana to zależność natężenia promieniowania od częstotliwości tego promieniowania reprezentowanej przez przesunięcie ramanowskie. Przesunięcie ramanowskie jest określone przez różnicę odwrotności długości fali padającej i długości fali rozproszonej i jest mierzone w cm^{-1} . Widmo Ramana to widmo oscylacyjno-rotacyjne niosące informacje o strukturze badanej substancji. Każdy minerał posiada unikalne widmo ramanowskie pozwalające na jego identyfikację i charakteryzację. Widma minerałów znanych są zapisywane i umieszczane w bazach widm ramanowskich (Stucki i Reusser 1999, Gillet 2002, Smith i Dent 2005). Wcześniejsze wyniki badań minerałów w meteorytach prowadzone w Politechnice Łódzkiej metodą spektroskopii ramanowskiej potwierdzają dużą użyteczność tej techniki w analizie materii pozaziemskiej (Szurgot et al. 2006; Szurgot et al. 2007; Gucsik et al. 2008; Karczemska et al. 2007; Jakubowski et al. 2009; Szurgot i Kozanecki 2009; Szurgot et al. 2009a, b; Szurgot 2009; Karczemska 2010; Jakubowski 2010).

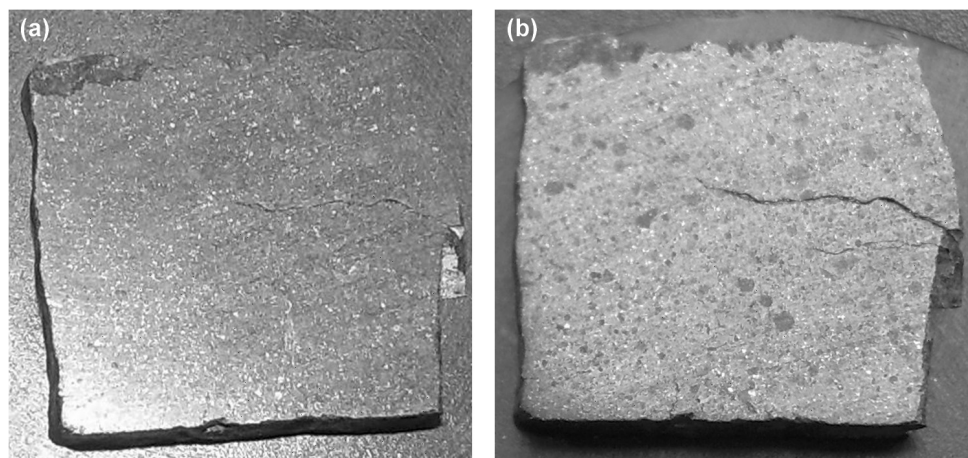
Celem niniejszej pracy było zidentyfikowanie minerałów meteorytu NWA 4967 znalezione go w 2007 roku w Algierii. Meteoryt ten został sklasyfikowany przez Buncha i Wittkego jako chondryt węglisty CO3.2 (Weisberg et al. 2010). Skład pierwiastkowy i mineralny tego meteorytu był badany przez nas za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej (Szurgot et al. 2011).

Metody badań

Widma Ramana rejestrowano przy użyciu spektrometru Ramana T-64000 firmy Jobin-Yvon, wyposażonego w mikroskop konfokalny BX-40 firmy Olympus. Wzbudzenia dokonywano linią 514,5 nm lasera argonowego firmy LEXEL. Pomiar realizowano wykorzystując obiektyw o powiększeniu 50 \times . W mikroskopie konfokalnym jest przesłona z małym otworem, umieszczona przed detektorem promieniowania, dzięki czemu sygnały są zbierane z małego obszaru przestrzennego, a tło pochodzące z obszarów sąsiadujących jest silnie ograniczone. Konfokalny mikroskop Ramana, dzięki lokalnej detekcji sygnałów i odcięciu silnego tła, daje zdolność rozdzielczą rzędu 1 μm . Dokładność określenia zawartości forsterytu i fajalitu w oliwinie została wyznaczona przez nas jako 5% molowych. Badane mikroobszary meteorytu zostały wybierane losowo z różnych miejsc.

Wyniki

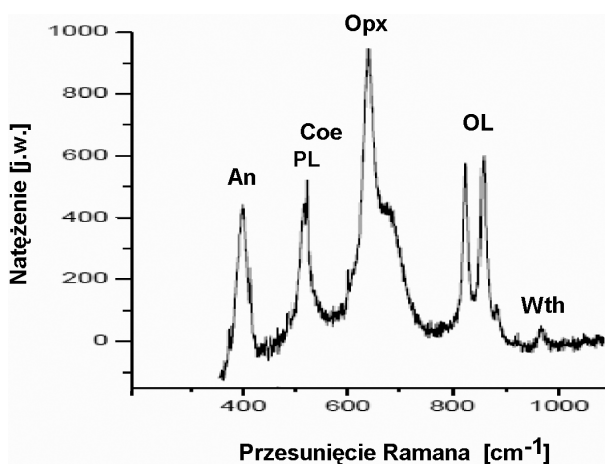
Rysunek 1 prezentuje okaz badanego meteorytu NWA 4967, a przykładowe widma ramanowskie z różnych części tego chondrytu pokazano na rysunkach 2, 3 i 4. Widmo z mikroobszaru oliwinowo-piroksenowo-plagiklazowego chondrytu pokazano na rysunku 2, z mikroobszaru oliwinowego zawierającego także inne minerały na rysunku 3, a widmo uzyskane z obszaru meteorytu, zawierającego głównie



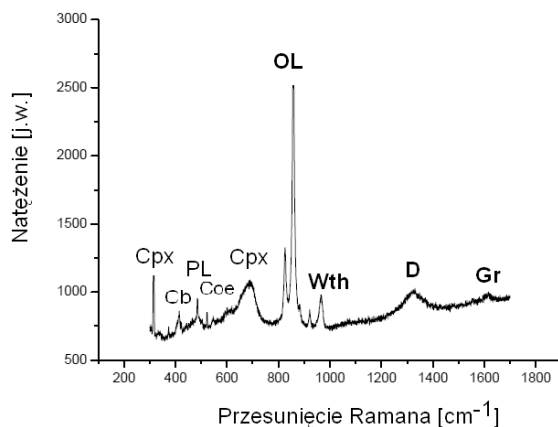
Rys. 1. Chondryt węglisty NWA 4967. (a) Widok ogólny meteorytu, (b) obraz optyczny powierzchni. Obrazy pokazują chondry (obszary ciemne) i ciasto skalne (obszary jaśniejsze). Bardzo jasne plamki to głównie troilit oraz fazy metaliczne. Wymiary płytki meteorytu NWA 4967: 13×14×2 mm.

grafit zamieszczono na rysunku 4. Podane nazwy mikroobszarów pochodzą od zidentyfikowanych w nich minerałów, wykazujących najsilniejsze sygnały ramanowskie, a nie od wcześniej zidentyfikowanych elementów struktury meteorytu.

Prezentowane widma ujawniają obecność: oliwinów $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ (rys. 2, 3, 4), ortopiroksenów $(\text{Fe,Mg})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (rys. 2), klinopiroksenów $(\text{Fe,Mg,Ca})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (rys. 3, 4), skalenia sodowo-wapniowego (plagioklazu $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, z dużą zawartością anortytu $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, (rys. 2, 3, 4), grafitu C (rys. 3, 4), withlo-



Rys. 2. Widmo Ramana ujawniające obecność różnych minerałów w chondrycie NWA 4967. OL – oliwin (linie 824,6 oraz 857,8 cm^{-1} są dominującymi liniami DB1 i DB2 oliwinu $\text{Fo}_{94}\text{Fa}_6$, Opx – ortopiroksen $\text{En}_{25-35}\text{Fs}_{65-75}$ (linie 640 i 672 cm^{-1}), PL – plagioklaz (linie 486, 517), Coe – coesyt (linia 522 cm^{-1}), Wth – withlockit (967,7 cm^{-1}). W obszarze tym wykryto również diament (1331,1 cm^{-1}) oraz grafit (1557, 1611 cm^{-1}), obecne w widmie, ale nie pokazane na tym rysunku. Linia 400 cm^{-1} ujawnia prawdopodobnie anortyt (An), ale może reprezentować również inne minerały: troilit, hematyt, spinel, magnetyt lub klinopiroksen (Cpx). Skrzydło 417 cm^{-1} przy pikie 400 cm^{-1} reprezentuje cristobalit (Cb).

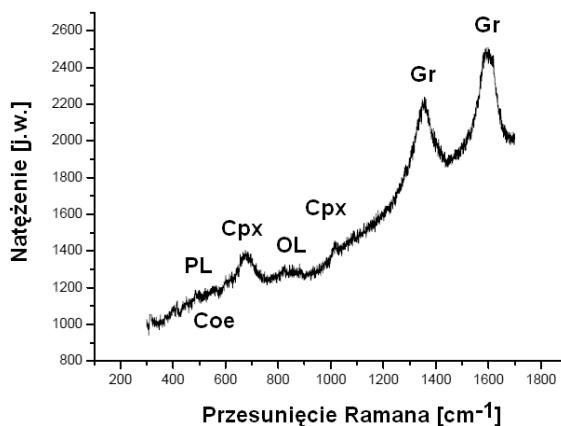


Rys. 3. Widmo Ramana ujawniające obecność: OL – oliwinu (forsterytu $\text{Fo}_{100}\text{-Fa}_0$, 825,5, 857,3 cm^{-1}), PL – plagioklazu z dużą zawartością anortytu (485, 505 cm^{-1}), Cb – cristobalitu (415 cm^{-1}), Coe – coesyту (523 cm^{-1}), Wth – withlockitu (967 cm^{-1}), klinopiroksenu (317, 688 cm^{-1}), Gr – grafitu (1560, 1617 cm^{-1}), D – diamentu (1330,5 cm^{-1}).

ckitu $\text{Ca}_9\text{MgH}(\text{PO}_4)_7$ (rys. 2, 3), cristobalitu SiO_2 (rys. 2, 3), coesyту SiO_2 (rys. 2, 3, 4) oraz diamentu C (rys. 3).

Minerały mają swoje piki charakterystyczne umożliwiające ich identyfikację. W widmie grafitu występują pasma 1350 cm^{-1} (pasmo D) i pasmo 1580–1600 cm^{-1} (pasmo G), w widmie diamentu linia 1332 cm^{-1} , w widmie withlockitu linia 968 cm^{-1} , w widmie cristobalitu linia 417 cm^{-1} , a widmie coesyту linia 521 cm^{-1} . Cechą charakterystyczną widm oliwinów jest występowanie dubletu 820 i 850 cm^{-1} , widm ortopiroksenów dubletu 660 i 680 cm^{-1} , a widm plagioklazu linii 482 i 509 cm^{-1} .

Mikrospektroskopia Ramana pokazuje, że zidentyfikowane w NWA 4967 minerały są podstawowymi oraz akcesoryjnymi składnikami chondrytów (Hutchison



Rys. 4. Widmo Ramana ujawniające grafit (Gr, 1357, 1587 cm^{-1}), piroksen jednoskośny (Cpx, 679, 1016 cm^{-1}), oliwin ($\text{Fo}_{55}\text{Fa}_{45}$, OL, 819, 853,8 cm^{-1}), plagioklaz (PL, 486 cm^{-1}), diament (1332 cm^{-1}), coesyт (Coe, 523 cm^{-1}).

2004; Norton 2002; Nagy 1975; Hurnik i Hurnik 2005; Manecki 2004; Manecki 2010). Obecność oliwinów, piroksenów, kamacytu, taenitu (Fe,Ni), troilitu (FeS), melilitu oraz spinelu w meteorycie NWA 4967 ujawniono za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej (Szurgot et al. 2011). Spektroskopia Ramana nie daje możliwości identyfikacji faz metalicznych (kamacytu, taenitu, tetrataenitu), ale umożliwia analizę większości minerałów niemetalicznych, krzemianów, glinokrzemianów, skaleni, faz węglowych, faz krzemionki i innych. Obecność cristobalitu (rys. 2, 3), który jest wysokotemperaturową fazą krzemionki, dowodzi epizodu wysokotemperaturowego meteorytu NWA 4967, a obecność coesyty (rys. 2, 3, 4), będącego wysokociśnieniową fazą krzemionki, dowodzi epizodu wysokociśnieniowego.

Widma Ramana minerałów badanych meteorytów, przez porównanie z widmami wzorcowymi minerałów, zamieszczonymi w bazach danych oraz publikacjach, umożliwiły nam oprócz zidentyfikowania, także określenie składu niektórych minerałów. Położenia pików ramanowskich dubletu oliwinu 820 (linia DB1) i 850 (linia DB2) cm^{-1} umożliwiło określenie składu Fo-Fa w oliwinie (rys. 2, 3, 5, 6, tabela 1). Położenia pików ortopiroksenów (linie dubletu około 660 i 680 cm^{-1} oraz inne linie) umożliwiły określenie przybliżonego składu ortopiroksenu jako $\text{En}_{25-35}\text{Fs}_{65-75}$ ($\text{En}_{58}\text{Fs}_{42}$ dla innego skalowania) (rys. 2), ale wykryliśmy również ortopiroksen z bardzo wysoką zawartością enstatytu, dochodzącą do 100% moliowych (En_{95-100}). Określenie składu oliwinów i piroksenów oparto o skalowanie podane w literaturze (Huang et al. 2000; Kuebler et al. 2006; Wang et al. 2001). Położenia pików skalenia bliskie liniom 482 i 509 cm^{-1} (rys. 2, 3, 4) dały możliwość jego rozróżnienia spośród innych skaleni, prawdopodobnie jako plagioklazu (Freeman et al. 2003).

Nasze dotychczasowe dane ramanowskie pozwalają nam zidentyfikować klinopiroksen, ale nie umożliwiają precyzyjnego określenia jego składu. Oba pirokseny, zarówno ortopiroksen jak i klinopiroksen, a także skałen i niektóre inne minerały, wymagają jeszcze dalszych badań za pomocą spektroskopii Ramana. Wskutek prawdopodobnego nałożenia pików ramanowskich magnetyt, hematyt, troilit i spinel wymagają potwierdzenia dodatkowymi pomiarami widm Ramana lub zastosowania innej metody eksperymentalnej.

Badania meteorytu NWA 4967 za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej pokazały, że oliwiny są obecne w chondrach oraz w cieście skalnym meteorytu NWA 4967 i są dominującymi minerałami tego chondrytu (Szurgot et al. 2011). Niżej prezentowana analiza widm ramanowskich, otrzymanych z różnych mikroobszarów meteorytu, pokazuje szeroki zakres zawartości forsterytu w oliwinie, mieszczący się w przedziale od 32 do 100% mol (tabela 1). Skład oliwinu, określony z dwu pierwszych widm Ramana, pokazanych na rysunkach 2 i 3, jest bliski czystemu forsterytowi ($\text{Fo}_{94}\text{Fa}_6$) lub jest czystym forsterytem (Fo_{100}). Prawdopodobnie widma te prezentują oliwin budujący chondry, ponieważ wysoką zawartość forsterytu w oliwinie stwierdziliśmy właśnie w chondrach tego meteorytu (Szurgot et al. 2011). Wyniki badań minerałów i mikrostruktury meteorytu NWA 4967, przeprowadzonych w płycie cienkiej tego chondrytu, za pomocą mikroskopii opty-

cznej, zostaną zaprezentowane w oddzielnej pracy (Szurgot 2011). Pokazują one, że większość chondr w tym meteorycie zawiera oliwin z wysoką zawartością forsterytu.

W tabeli 1 zestawiono położenia pików charakterystycznych kryształów oliwinu, obecnych w meteorycie NWA 4967 oraz zawartość molową forsterytu (Fo) i fajalitu (Fa), w oliwinie tego meteorytu, określoną z krzywych kalibracyjnych oliwinu (Kuebler et al. 2006). Według prezentowanych tu danych ramanowskich, zawartość fajalitu w oliwinie mieści się w zakresie 0–68% molowych.

Tabela 1. Położenie dwu charakterystycznych pików ramanowskich DB1 i DB2 kryształów oliwinów i zawartość molowa forsterytu (Fo) oraz fajalitu (Fa) w oliwinie.

DB1*(cm ⁻¹)	DB2* (cm ⁻¹)	Skład oliwinu (% mol) (%mol)	ΔFo [#]
816	850	Fo32Fa68** (Fo20Fa80)***	12
816,5	849	Fo35Fa65 (Fo30Fa70)	5
818	853,6	Fo48Fa52 (Fo53Fa47)	-5
818,3	852,6	Fo50Fa50 (Fo58Fa42))	-8
819	853,8	Fo55Fa45 (Fo65Fa35)	-10
819,5	849,4	Fo68Fa32 (Fo71Fa29)	-3
820,3	853,1	Fo68Fa32 (Fo80Fa20)	-12
821,5	852,5	Fo82Fa18 (Fo90Fa10)	-8
822	853	Fo88Fa12 (Fo92Fa8)	-4
822,3	848,5	Fo98Fa2 (Fo97Fa3)	1
823,3	848,2	Fo100Fa0 (Fo98Fa2)	2
824,6	857,8	Fo94Fa6 (Fo99Fa1)	-5
825,1	857	Fo100Fa0 (Fo100Fa0)	0
825,2	856,3	Fo100Fa0 (Fo100Fa0)	0
825,5	857,3	Fo100Fa0 (Fo100Fa0)	0
[816–825,5]	[848,2–857,8]	[Fo32–100Fa0–68]	

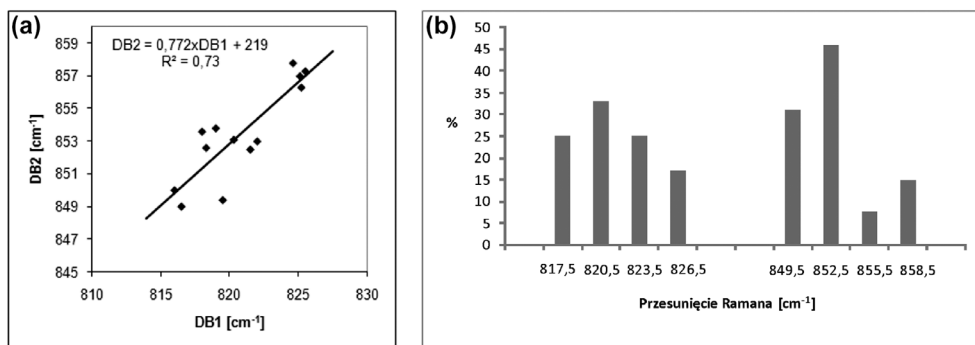
* DB1 oznacza pik należący do pasma 820 cm⁻¹, DB2 pik należący do pasma 850cm⁻¹.

** Zawartość Fo określona w oparciu o krzywą kalibracji dla obu pików DB1 i DB2.

*** Zawartość Fo określona w oparciu o krzywą kalibracji dla pików DB1.

ΔFo =Fo**–Fo*** Różnica pomiędzy zawartością Fo określoną ze skalowania z wykorzystaniem obu pików ramanowskich DB1 i DB2 i zawartością Fo określoną z krzywej skalowania tylko dla jednego pików DB1 (% mol). [] Zakres wartości.

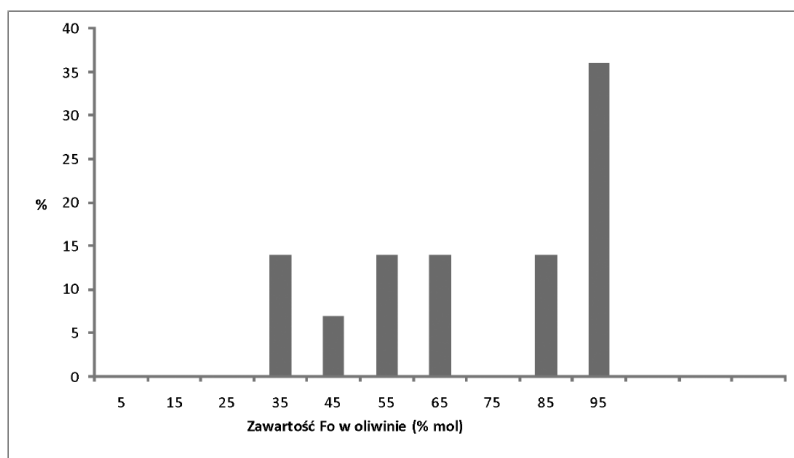
Rysunek 5 (a) prezentuje współzależność charakterystycznych pików DB1 i DB2 dubletu oliwinu w meteorycie NWA 4967, a rysunek 5 (b) ujawnia histogram udziału procentowego pików DB1 i DB2 dubletu oliwinu w populacji widm ramanowskich meteorytu NWA 4967. Udział procentowy oliwinów o określonej zawartości forsterytu w całej populacji oliwinów jest pokazany na rysunku 6. Dane te wskazują, że w meteorycie NWA 4967 rozróżnić można dwie grupy oliwinów, jedną o wysokiej zawartości forsterytu (Fo80–100) oraz drugą zawierającą znaczną



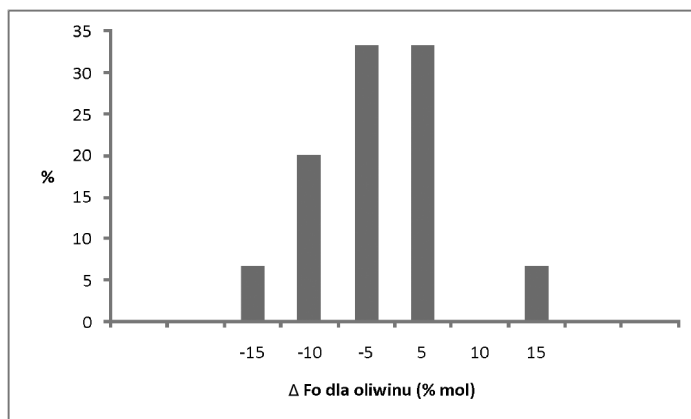
Rys. 5. (a) Współzależność charakterystycznych pików DB1 i DB2 dubletu oliwiny w meteorycie NWA 4967. (b) Histogram udziału procentowego pików DB1 i DB2 dubletu oliwiny w populacji widm ramanowskich meteorytu NWA 4967.

zawartość fajalitu (Fa30–68). Statystyka ta jest oparta wprawdzie tylko na 15 widmach ramanowskich, ale wyraźnie prezentuje tendencję odkrytą wcześniej w chondrytach węglistych grupy CO₃, że oliwiny skały macierzystej są bogate w fajalit, a oliwiny chondr są bogate w forsteryt (Hutchison 2004; Brearley i Jones 1998). Bunch i Wittke stwierdzili, że oliwin w NWA 4967 zawiera od 2,1 do 63% molowych fajalitu (Weisberg et al. 2010). Nasze wyniki ramanowskie ujawniają nieco szerszy przedział zawartości fajalitu, od 0 do 68% molowych fajalitu w oliwinie tego meteorytu.

Ponieważ nasze widma ramanowskie były otrzymywane z mikroobszarów wybieranych losowo, nie zostały one skorelowane z elementami struktury tego chondrytu. Pomimo tego, że obecnie nie możemy rozdzielić składu mineralnego chondr od składu minerałów skały macierzystej, to jednak skład oliwiny w znanych miejscach struktury meteorytu NWA 4967 określiliśmy wcześniej za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej (Szurgot et al. 2011). Zestawienie składu



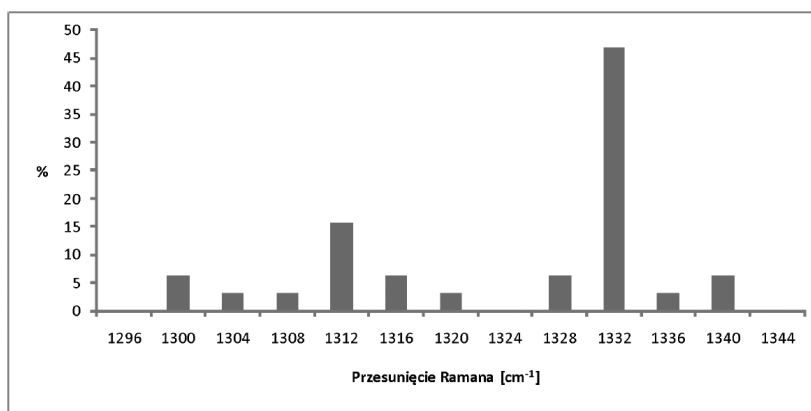
Rys. 6. Histogram rozkładu oliwinów o określonej zawartości Fo w meteorycie NWA 4967. Rozkład udziału procentowego danego składu w całej populacji ujawnia obecność dwóch grup oliwinów, jednej z dużą zawartością forsterytu (Fo80–100) oraz drugiej, z względnie wysoką zawartością fajalitu Fa30-68.



Rys. 7. Histogram rozkładu różnic zawartości forsterytu w oliwinie meteorytu NWA 4967.

oliwiny uzyskanego tymi dwoma metodami analitycznymi oraz zestawienie zidentyfikowanych minerałów w meteorycie NWA 4967, jest zamieszczone w dalszej części pracy (tabela 3).

Uzyskane przez nas wyniki pozwalają oszacować dokładność pomiarów składu oliwiny za pomocą mikrospektroskopii Ramana. Tabela 1 ujawnia różnice pomiędzy zawartością forsterytu w oliwinie, określoną dzięki wykorzystaniu dwóch krzywych kalibracji, opublikowanych przez Kuebler i współpracowników, jednej z użyciem obu pików ramanowskich DB1 i DB2 i drugiej wyskalowanej dla jednego pików DB1 (Kuebler et al. 2006). W ostatniej kolumnie tabeli 1 zaprezentowano te różnice (ΔFo), a na rysunku 7 pokazano histogram rozkładu wartości ΔFo . Dane te świadczą o tym, że przy założeniu bezbłędnych krzywych kalibracyjnych, dokładność określenia zawartości forsterytu i fajalitu w oliwinie meteorytu NWA 4967, może być przyjęta jako 5% molowych, ponieważ dwie trzecie naszych wyników mieści się w przedziale rozrzutu od -5 do $+5\%$ molowych.



Rys. 8. Histogram rozkładu położenia pików ramanowskich diamentu w NWA 4967.

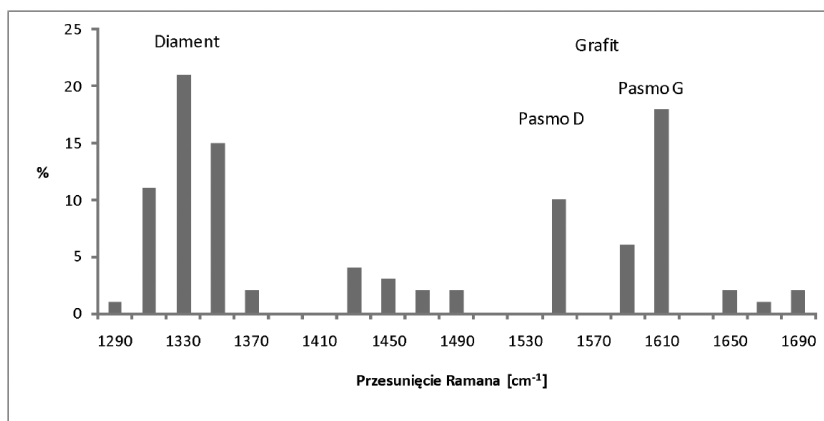
Tabela 2. Położenie pików ramanowskich faz węgla w meteorycie NWA 4967.

Diament (cm^{-1})	Grafit – pasmo D (ok. 1350 cm^{-1})	Grafit – pasmo G (ok. 1600 cm^{-1})
1298; 1314; 1330,5; 1338,6	1363	1455#; 1605; 1655
1302; 1312	1347	1454#; 1603; 1653
1313; 1332,4; 1339	1352	1557; 1617
1314; 1327; 1337	1351	1427#; 1583; 1613
1329,6		1601
1306; 1315; 1321; 1331,1	1352	1557; 1594; 1607
1330,5		1560; 1617
1330,9	1353	1479#; 1486#; 1600; 1618
1330,7	1351	1556; 1584; 1612
1316; 1331,1	1354	1557; 1611; 1682
1330,9	1355	1602; 1616
1331,1	1355	1432#; 1558; 1615; 1685
1331,2	1358	1429#; 1485#; 1606
1331,4	1373	1455#; 1558; 1615; 1677
1332	1357	1588
1332,5	1351	1423#; 1469#; 1557; 1602
1309; 1313; 1332,4	1352	1556; 1589; 1616
1332,6	1359	1555; 1610
1298–1339	1347–1363	1427–1486#; 1555–1685

Inna niż diament i grafit faza węgla.

Analiza faz węgla meteorytu NWA 4967 potwierdza powszechne występowanie grafitu i diamentu oraz obecność także innych struktur węgla (rys. 4, 8, 9 i tabela 2).

Diament i nanodiament, obecne w tym meteorycie, posiadają różny stopień uporządkowania struktury. O niskim stopniu uporządkowania struktury świadczy szeroki pik ramanowski, obecny przy nieco niższej wartości przesunięcia ramanowskiego ($1330,5 \text{ cm}^{-1}$) (rys. 3), w stosunku do pików odpowiadającego dobrze strukturalnie uporządkowanemu diamentowi ziemskiemu 1332 cm^{-1} . W NWA 4967 występuje powszechnie diament, ujawniający dokładnie pik, dobrze strukturalnie uporządkowanych diamentów ziemskich, ale obecne są również piki przesunięte w stronę zarówno niższych jak i wyższych wartości przesunięcia Ramana (tabela 2, rys. 8, 9). Piki obecne przy niższych wartościach przesunięcia Ramana w zakresie $1314\text{--}1326 \text{ cm}^{-1}$ przypisuje się lonsdaleitowi – heksagonalnej formie węgla, zwanej czasem heksagonalnym diamentem (np. Szurgot et al. 2006) lub nanodiamentom, którym zwykle towarzyszy pik 1150 cm^{-1} , także wykryty przez nas w widmach ramanowskich meteorytu NWA 4967.



Rys. 9. Histogram rozkładu położenia pików ramanowskich różnych faz węgla w meteorycie NWA 4967. Dominacja grafitu i diamentu jest wyraźna. Jedną z możliwych faz w obszarze 1430–1500 cm^{-1} jest fulleren C_{60} , któremu przypisuje się pik 1469 cm^{-1} , jeszcze inną węgiel amorficzny, któremu odpowiada pik 1490 cm^{-1} . Piki obecne w zakresie poniżej 1330 cm^{-1} ujawniają prawdopodobnie nanodiament, a te z zakresu 1314–1326 cm^{-1} lonsdaleit.

Mapowanie ramanowskie faz węgla w ureilitach pokazało, że diamenty obecne w tej grupie achondrytów wykazują bardzo szeroki przedział przesunięć Ramana 1297–1344 cm^{-1} (Karczemka 2010; Jakubowski 2010). Wyniki naszej pracy ujawniają istnienie szerokiego przedziału przesunięć ramanowskich 1298–1339,2 cm^{-1} w chondrycie węglistym NWA 4967 (rys. 8, 9, tabela 2). Rysunek 8 pokazuje, że w populacji pików diamentu meteorytu NWA 4967 pik 1332 cm^{-1} i jego najbliższe sąsiedztwo (1330–1334 cm^{-1}) ujawnia prawie połowę populacji diamentów, ale diamenty o wyższych i niższych przesunięciach ramanowskich stanowią znaczną, bo także połowę populacji tego minerału. Zastosowanie mapowania ramanowskiego dla tego meteorytu, podobnie jak to zrobiono w przypadku diamentonośnych meteorytów – ureilitów, byłoby bardzo pożądane.

Różnorodność faz węgla i współobecność jego polimorfów diamentu i grafitu oraz innych faz węgla, w tym lonsdaleitu, fullerenu C_{60} i węgla amorficznego jest w tym meteorycie powszechna (tabela 2, rys. 9). Wyniki te ujawniają, że jeden i ten sam minerał, zwłaszcza diament, może powstawać w przestrzeni kosmicznej w bardzo różnych warunkach ciśnienia, temperatury i składu chemicznego ośrodka oraz dzięki różnym mechanizmom krystalizacji.

W Tabeli 3 zestawiono minerały zidentyfikowane przez nas w meteorycie NWA 4967 przy pomocy mikrospektroskopii Ramana i analitycznej mikroskopii elektronowej (Szurgot et al. 2011). Zestawienie to pokazuje dużą zgodność składu oliwiniu określoną z wykorzystaniem obu tych metod analitycznych oraz dobrą zgodność z danymi Buncha i Wittkego. Pokazuje także, że obie te metody są wzajemnie uzupełniające się, tj. komplementarne. Do identyfikacji faz węgla lepsza jest metoda mikrospektroskopii Ramana, natomiast do ilościowego określenia składu oliwinów i piroksenów, lepsza jest analityczna mikroskopia elektronowa.

Tabela 3. Minerale meteorytu NWA 4967 zidentyfikowane za pomocą mikrospektroskopii Ramana i analitycznej mikroskopii elektronowej.

Analityczna Mikroskopia Elektronowa	Mikrospektroskopia Ramana
Oliwin Fa9-55#	Oliwin Fa0-68#
OL w chondrach Fa9-46 (Fa9-19)*	2 grupy: Fa0-20 i Fa30-68
OL w cieście skalnym Fa11-55 (Fa45-55)*	
Piroksen	Ortopiroksen En95-100; En25-58#
	Klinopiroksen
Kamacyt	Plagioklaz
Taenit	
Troilit	
Melilit**	Withlockit
Spinel**	Spinel
Fazy węgla	Diament i nanodiament
	Grafit
	Lonsdaleit
	Węgiel amorficzny
	Fulleren
	Cristobalit
	Coesyt

* Najczęściej. ** W inkluzjach CAI.

Zawartość forsterytu (Fo), fajalitu (Fa) i enstatytu (En) w % molowych.

Wnioski

Spektroskopia Ramana pozwala na nieinwazyjne badania minerałów pozaziemskich. Umożliwia dokonanie identyfikacji minerałów, a dla wybranych minerałów także określenie ich składu chemicznego.

W meteorycie NWA 4967 zidentyfikowaliśmy współobecne fazy węglowe: grafit, diament, także lonsdaleit, fulleren i węgiel amorficzny oraz inne minerały typowe dla chondrytów węglistych: oliwin, ortopiroksen, klinopiroksen, withlockit, cristobalit, coesyt oraz skalenie, reprezentowane głównie przez plagioklaz.

W oparciu o położenia diagnostycznych pików ramanowskich i literaturowych krzywych kalibracyjnych, określiliśmy skład oliwinu i ortopiroksenu. Ustaliliśmy, że zawartość fajalitu w oliwinie mieści się w przedziale od 0 do 68% molowych. Analityczna mikroskopia elektronowa tego samego okazu meteorytu ujawniła przedział od 9 do 55% molowych (Szurgot et al. 2011). Wyniki obu metod analitycznych zastosowanych przez nas są zbliżone do danych Buncha i Wittkego, którzy otrzymali przedział zawartości molowych forsterytu 2,1–65% w oliwinie.

Ustaliliśmy, że opierając się na literaturowych krzywych kalibracyjnych, niepewność określenia zawartości forsterytu w oliwinie wynosi 5% molowych.

Analiza statystyki pików ramanowskich pokazała, że w meteorycie NWA 4967 istnieją dwie grupy oliwnów: jedna z wysoką zawartością forsterytu Fo80–100 i druga z wysoką zawartością fajalitu Fa30–68.

Zawartość enstatytu w ortopiroksenie meteorytu NWA 4967 jest, zgodnie z naszymi dotychczasowymi danymi, w przedziale 25–100% molowych i być może istnieją dwie grupy piroksenów: jedna z wysoką zawartością enstatytu En95–100 oraz druga z wyraźnie niższą zawartością enstatytu En25–58.

Podziękowania

Autorzy serdecznie dziękują Panu Januszowi Witoldowi Kosińskiemu za udostępnienie meteorytu do badań, doktorowi Marcinowi Kozaneckiemu za okazaną pomoc podczas wykonywania pomiarów widm Ramana oraz Panu Andrzejowi Pilskiemu za wnikliwą analizę wyników i cenne, inspirujące rady.

Literatura

- Brearley A.J., Jones R.H., 1998. *Chondritic meteorites*, [w:] Planetary Materials, Papike J.J. (Ed.), Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Washington D.C. 36. 3-1-3-398.
- 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.
- Gucsik A., Ott U., Marosits E., Karczemska A., Kozanecki M., Szurgot M., 2008. *Micro-Raman study of nanodiamonds from Allende meteorite*, Organic Matter in Universe, Proceedings IUA Symposium No 251 (IUA251). Kwok, S., Sandford, S. (Eds.) 335–339.
- 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.
- 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. Jakubowski T., 2010. Analiza odmian węgla w materii pozaziemskiej, Rozprawa doktorska, Politechnika Łódzka, Łódź.
- 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., 2010. *Diamonds in meteorites – Raman mapping and cathodoluminescence studies*, J. Achiev. Materials Manufact. Eng., 43. 94-107.
- 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.
- Maneck A., 2004. *Encyklopedia minerałów z polskim i angielskim słownikiem nazw. Minerality Ziemi i materii kosmicznej*. Kraków.
- Maneck A., 2010. *Meteority. Oblicza gości z kosmosu*. Kraków.
- Nagy B., 1975. *Carbonaceous meteorites*, Amsterdam.
- 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, 11–13.
- Szurgot M., Karczemska A., Kozanecki M., 2006. *Extraterrestrial diamonds*, [in:] Nanodiam, Mitura S. et al. (Eds.), Warszawa. 259–287.
- Szurgot M., Polański K., Kozanecki M., 2007. *Kompleksowe zastosowanie metod analitycznych do badań chondrytów*, Materiały III Seminarium Meteorytowego Olsztyn 2005, Sosnowiec. 93–98.
- Szurgot M., Kisiel K., Kisiel R., 2009a. *Micro-Raman spectroscopy of NWA 4047 meteorite*, Proc. Conf. on Micro-Raman Spectroscopy and Luminescence Studies in the Earth and Planetary Sciences, Mainz, Gucsik (Ed.), AIP Proceedings 1163. 155–160.
- Szurgot M., Kozanecki M., 2009. *Spektroskopia Ramana w badaniu meteorytów NWA 4039 i NWA 1465*, Acta Societatis Meteoriticae Polonorum, 1. 151–155.
- Szurgot M., Kozanecki M., Karczemska A., Mitura S., 2009b. *Zastosowanie spektroskopii Ramana w badaniu minerałów z wybranych meteorytów*, Acta Societatis Meteoriticae Polonorum, 1. 156–160.
- Szurgot M., 2009. *Identyfikacja minerałów nowego ureilitu NWA XXX za pomocą spektroskopii Ramana*, Acta Societatis Meteoriticae Polonorum, 142–145.
- Szurgot M., Polański K., Kosiński J.W., 2011. *Badanie składu pierwiastkowego i mineralnego chondrytu węglistego NWA 4967 za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej*, Acta Societatis Meteoriticae Polonorum, 2.
- Szurgot M., 2011. Praca w przygotowaniu.
- Wang A., Jolliff B.L., Haskin L.A., Kuebler K.E., Viskupic K.M., 2001. *Characterization and comparison of structural and compositional features of planetary quadrilateral pyroxenes by Raman spectroscopy*, Amer. Mineral., 86. 790–806.
- Weisberg M.K., et al., 2010. Meteoritical Bulletin 97, MAPS, 45(3). 449–493.