

Chondryt węglisty NWA 4446

Tadeusz A. Przylibski¹, Konrad Blutstein¹, Katarzyna Łuszczek¹, Joanna Gruchot¹



T.A. Przylibski



K. Blutstein



K. Łuszczek



J. Gruchot

Carbonaceous chondrite NWA 4446. *Prz. Geol.*, 70: 513–526; doi: 10.7306/2022.17

Abstract. The authors carried out petrographic, mineralogical, and chemical analyses (bulk chemical composition and microanalyses of mineral chemical composition) of NWA 4446 carbonaceous chondrite. NWA 4446 chondrite is classified as CV3, S2, W2. This meteorite is a rock fragment most likely from one of the C-type asteroids orbiting the Sun in the outer part of the asteroid belt. It represents the matter formed at the earliest stages of the formation of extrasolar

bodies in the solar system. As a result of the research, the authors documented a wider range of variation in the chemical composition of olivine crystals (Fa : 0.67–46.57 mol%) in the matrix and chondrules, and a much narrower range of variation in the chemical composition of pyroxene crystals (Fs : 0.90–3.35 mol%) against the data used for the classification of the meteorite. The characteristics of the chondrules, ranging in size from 0.5 to more than 1 mm, allowed concluding that they constitute about 60% of the meteorite's volume, in which they form many structural and mineral varieties. PO, POP, BO, PP and RP chondrules were observed. The remaining 40% of the chondrite volume is a matrix consisting of small crystals of pyroxenes, olivines, glass, as well as opaque minerals: sulphides, FeNi alloy, native copper and gold grains, carbonaceous substance, and compact CAIs. The mineral and chemical composition of CAIs shows that their dominant mineral is melilite, accompanied by diopside and spinel. The chemical composition of spinel and diopside is very similar to their total chemical formulas, while the composition of melilite shows a significant sodium deficiency. Among the opaque minerals, one phase of the FeNi dominates – awaruite (Ni_3Fe), and sulphides are represented by troilite (FeS) and mackinawite ($(Fe,Ni)_9S_8$). Moreover, grains of native copper with an admixture of gold and grains of native gold with an admixture of platinum, nickel and copper with a size of several μm were identified. Taking into account the admixtures contained in the above-mentioned opaque minerals (mainly Co and Cu), the parent rock of the carbonaceous chondrite NWA 4446 can be considered to have been mineralized with Fe, Ni, Co and Cu ore minerals with the content of Au and Pt. This means that, we can expect deposits of native forms of the above-mentioned metals and sulphides on the parent bodies of carbonaceous chondrites of the CV group – C-type asteroids.

Keywords: meteorite, carbonaceous chondrite, CV3 chondrite, C-type asteroid, asteroid belt, Solar System, ore mineral

Badania skał pochodzenia pozaziemskiego są istotnym elementem poznania budowy, genezy i ewolucji różnych ciał Układu Słonecznego. Stanowią one obecnie podstawę zrozumienia procesów tworzenia się oraz ewolucji naszego układu planetarnego. Wyniki badań struktury, składu mineralnego tych skał i składu chemicznego budujących je minerałów są także podstawą rozpoznania występowania różnorodnych surowców mineralnych i ich złóż poza naszą planetą.

Chondryty węgliste, a wśród nich chondryty grupy CI, reprezentują najbardziej pierwotną materię Układu Słonecznego, której skład chemiczny jest niemal identyczny ze składem fotosfery Słońca. Pozostała ona w dysku protoplanetarnym po utworzeniu się naszej gwiazdy dziennej. To z niej następnie zaczęły się tworzyć skupiska materii w stanie stałym, dające początek wszystkim pozasłonecznym ciałom naszego układu planetarnego. Chondryty węgliste powstawały w dziewięciu głównych etapach (McSween, Huss, 2010). W pierwszym etapie formowały się CAI (*calcium-aluminium inclusions* – inkluzje wapniowo-glinowe) w wyniku lokalnego ogrzewania i ochładzania dysku protoplanetarnego. Następnie w temperaturze powyżej 1350K zachodziło frakcjonowanie Mg/Si i ogniotrwałych pierwiastków litofilnych. Poza strefą formowania

CAI, w temperaturach w zakresie 1000–1350K zachodziła kondensacja pierwiastków głównych. Następnie w temperaturach 900–1000K dochodziło do frakcjonowania i utraty metali w większości grup chondrytów węglistych. W temperaturze poniżej 670K uformowały się siarczki oraz zaszła kondensacja pierwiastków lotnych i tym samym został ustalony skład chemiczny poszczególnych grup chondrytów węglistych. W kolejnych etapach, w okresach ogrzewania obłoku molekularnego, a także na skutek zderzeń planetozymali nastąpiło formowanie się chondr. Oddziaływania grawitacyjne pomiędzy ciałami macierzystymi prowadziły do ich częstych zderzeń, powodując wielokrotną akrecję i fragmentację tych ciał. Wreszcie resztki pyłów i gazów zostały utracone na skutek oddziaływania promieniowania pochodzącego z proto-Słońca. W ostatnich etapach ewolucji ciała macierzyste uległy metamorfizmowi suchemu, termicznemu lub wstecznemu wodnemu (McSween, Huss, 2010).

Chondryty węgliste są zbudowane z 6 podstawowych elementów strukturalnych: CAI, chondr bogatych w glin, chondr ferromagnetycznych, chondr z metalami i siarczkami, matrix oraz ziaren presolarnych w matrix. Ich skład mineralny jest mocno zróżnicowany. Inkluzje wapniowo-glinowe (CAI) są złożone m.in. ze spinelu, hibonitu oraz

¹ Wydział Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii, Politechnika Wroclawska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław; Tadeusz.Przylibski@pwr.edu.pl; Katarzyna.Luszczek@pwr.edu.pl; Konrad.Blutstein@pwr.edu.pl

grossytu. W chondrach bogatych w glin występują: oliwin, ortopiroksen, plagioklaz oraz klinopiroksen (pigeonit). W chondrach ferromagnetycznych można zaobserwować oliwin, ortopiroksen oraz klinopiroksen. Chondry z metalami i siarczkami są zbudowane z takich minerałów jak: kamacyt, taenit, troilit, pirotyt oraz pentlandyt. Matrix chondrytów węglistych jest złożone z oliwinu, piroksenu, różnych metali i ich stopów, minerałów serpentynowych, smektytu oraz toczilinitu. Ziarna presolarne, które można znaleźć w matrix to: diament, grafit, węglík krzemu, węglík tytanu, azotek krzemu oraz korund (Apai, Lauretta, 2010).

W pierwszej klasyfikacji meteorytów zaproponowanej przez Gustava Rose'a w 1863 r. chondryty węgliste zostały wydzielone jako osobna grupa meteorytów. To właśnie ten niemiecki mineralog wprowadził pojęcie chondr, natomiast meteoryty z nich zbudowane nazwał chondrytami. W późniejszych latach Wiik (1956) zaproponował podział chondrytów węglistych na trzy typy (I, II oraz III), na podstawie zawartości węgla, wody i siarki, a także ciężaru właściwego meteorytu. Następnie typy te zmieniono na C1, C2 oraz C3, z których ten ostatni wkrótce został podzielony dodatkowo na C3(O) oraz C3(V). Wasson (1974) wprowadził nazwy grup bardziej nam współczesne, pochodzące od nazw meteorytów charakterystycznych dla danej grupy chondrytów węglistych, których spadki były obserwowane: CI (Ivuna), CM (Mighei), CO (Ornans) oraz CV (Vigarano) (Grady i in., 2014). W kolejnych latach wydzielono kilka dodatkowych grup i aktualnie, zgodnie z powszechnie stosowaną klasyfikacją Weisberga, wyróżniamy dodatkowo grupy: CR (Renazzo), CK (Karoonda), CB (Bencubbin) oraz CH (high iron) (Weisberg i in., 2006). W 2021 r. utworzono nową grupę chondrytów węglistych CL (Loongana) (Metzler i in., 2021). Ponadto trwają dyskusje nad kolejną grupą chondrytów węglistych CA (Kimura i in., 2021). Aktualna klasyfikacja chondrytów węglistych powstała na podstawie ich podobieństwa do składu chemicznego fotosfery Słońca (Grady i in., 2014).

Na dzień 23 marca 2022 r. były oficjalnie sklasyfikowane 2872 chondryty węgliste (MetBull, 2022). Na terenie Polski nie odnaleziono jak dotąd żadnego meteorytu tej klasy, co skutkuje bardzo małą ilością badań tej materii pozaziemskiej w polskich jednostkach naukowych i tym samym publikacji naukowych dotyczących chondrytów węglistych (Szurgot, Polański, 2008; Szurgot, Kozanecki, 2009; Szurgot, Tszedel, 2009, 2011; Hurnik, 2011; Jakubowski i in., 2011a, b; Szurgot i in., 2011; Szurgot, 2013, 2014; Blutstein i in., 2022).

Za ciała macierzyste chondrytów węglistych uważa się planetoidy typu C, które stanowią ok. 3/4 wszystkich znanych obiektów z pasa planetoid i występują przede wszystkim w jego zewnętrznej części (Hutchison, 2006), mogą nimi być m.in. planetoidy: 10 Hygeia, 24 Themis, 90 Antiope, 121 Hermione, 128 Nemesis, 569 Misa oraz 1128 Astrid (Sears, 2004; Nesvorn'y i in., 2005). Ostatnie dwa lata przyniosły ogromny postęp w badaniach planetoid typu C. Dzięki temu otworzyły się zupełnie nowe możliwości odnoszenia wyników badań chondrytów węglistych do charakteryzowania ich ciał macierzystych. Stało się tak za sprawą zakończonej sukcesem misji kosmicznej Hayabusa 2 (jap. Sokół wędrowny 2) organizowanej przez Japońską Agencję Eksploracji Aerokosmicznej JAXA (*Japan Aerospace Exploration Agency*). Celem misji była planetoida typu C – 162173 Ryugu. Na Ziemię przywieziono pojemnik zawierający próbki skał z powierzchni asteroidy (Minor

Planet Center, 2022). Wyniki badań przywiezionych próbek skał tworzących powierzchnię planetoidy 162173 Ryugu dowodzą, że jest to planetoida typu C. Analizy potwierdzają dużą zawartość węgla (związków organicznych), obecność procesów uwodnienia minerałów (obecność w ich strukturze grup OH), brak submilimetrycznych inkluzji CAI oraz chondr, co najbardziej upodabnia te skały do chondrytów węglistych grupy CI. Stwierdzono także obecność węglanów, z których niektóre zawierają znaczną ilość żelaza (syderytu?), a także związków zawierających grupy NH, jak również składników lotnych, które mogą być pozostałościami pierwotnych związków lotnych występujących w młodym zewnętrznym Układzie Słonecznym lub też pozostałościami po późniejszych procesach uwodnienia minerałów (Pilorget i in., 2021; Yada i in., 2021).

Analiza statystyczna uśrednionego składu chemicznego chondrytów węglistych wykazała, że ich ciała macierzyste są potencjalnymi bogatymi źródłami metali, przede wszystkim żelaza oraz niklu. Średnia zawartość tych metali dla klasy chondrytów węglistych to 23,35% wag. żelaza oraz 1,25% wag. niklu (Blutstein i in., 2022). Są to wartości zbliżone do minimalnej zawartości tych metali dla ich ziemskich złóż, które dla żelaza wynoszą 25% wag., natomiast dla niklu 0,7% wag. (Nieć, 1994). Dodatkowo chrom, kobalt, miedź, złoto, platyna, pallad oraz srebro występują w koncentracjach większych niż w skorupie ziemskiej (Blutstein i in., 2022).

Nazwa chondrytów węglistych grupy CV pochodzi od meteorytu Vigarano, którego spadek obserwowano w 1910 r. we Włoszech, w regionie administracyjnym Emilia-Romagna. Obecnie znanych jest 625 chondrytów węglistych tej grupy (MetBull, 2022). Niegdyś chondryty tej grupy klasyfikowane były wspólnie z grupą CO jako C3. Różnią się one jednak teksturą, składem chemicznym oraz mineralnym. Chondryty CV charakteryzują się większą zawartością pierwiastków skałotwórczych, co jest prawdopodobnie związane z obecnością inkluzji wapniowo-glinowych (CAI). Niemal wszystkie należą do typu petrograficznego 3 (CV3) (Hutchinson, 2006). Znany jest jeden chondryt CV2 – Mundrabilla 012 (Włotzka, 1993) oraz dwa chondryty CV7 – NWA 2653 oraz NWA 3133 (Gattaccecchia i in., 2020).

Autorzy w niniejszym artykule prezentują charakterystykę chondrytu węglistego NWA 4446, jako typowego przedstawiciela grupy CV, na podstawie wyników własnych badań petrologicznych i mineralogicznych oraz chemicznych.

MATERIAŁ I METODY BADAŃ

Charakterystyka materiału wybranego do badań

Do badań wytypowano próbkę chondrytu węglistego grupy CV z klanu chondrytów CV-CK. Chondryt Northwest Africa 4446 (NWA 4446) (ryc. 1) został znaleziony w 2005 r. w Algierii. Odnaleziono 3 fragmenty o łącznej masie 4,386 kg. Meteoryt został sklasyfikowany przez Teda Bunch'a w 2008 r. (Weisberg i in., 2008) jako jeden z 581 sklasyfikowanych dotychczas chondrytów węglistych CV3 (MetBull, 2022). Jego stopień szokowy określono na S2, a stopień wietrzenia na W2 (Weisberg i in., 2008; MetBull, 2022).

Badaniom została poddana próbka w postaci płytki cienkiej odkrytej, przystosowanej do badań na mikroskopie petrograficznym zarówno w świetle przechodzącym



Ryc. 1. Powierzchnia przekroju chondrytu węglistego NWA 4446 z grupy CV, typ petrograficzny 3. Uwagę zwraca charakterystyczna ciemna barwa tła skalnego, w którym widoczne są liczne chondry barwy brązowej oraz błyszczące ziarna stopu FeNi i troilitu (FeS), a także jasne nieregularne inkluzje. Fot. T. Jakubowski

Fig. 1. The cross-sectional area of carbonaceous chondrite NWA 4446 from the CV group, petrographic type 3. Noteworthy is the characteristic dark color of the rock background, which shows numerous brown chondrules and shiny grains of FeNi alloy and troilite (FeS), as well as light irregular inclusions. Photo by T. Jakubowski

spolaryzowanym, jak i odbitym, a po napyleniu węglem także do badań chemicznych w mikroobszarze z zastosowaniem mikroskopy elektronowej. W badaniach wykorzystano także drugą płytkę ciekłą, z której wykonano preparat mikroskopowy nakryty do badań na mikroskopie petrograficznym w świetle przechodzącym spolaryzowanym. Przygotowano także preparat proszkowy o masie 10 g z materiału meteorytu o uśrednionym składzie do badań składu pierwiastkowego – *bulk chemical composition*.

Metody badań

Badania zostały przeprowadzone w Pracowni Petrologii, Mineralogii, Geochemii i Kosmochemii Laboratorium Nauk o Ziemi i Inżynierii Mineralnej w Katedrze Górnictwa, na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej (PPMGiK). Do obserwacji mikroskopowych został wykorzystany mikroskop polaryzacyjny Nikon ECLIPSE LV100POL z podłączoną kamerą Nikon DS-Ri1 oraz program do analizy obrazu NIS-Elements BR 4.00.00. W świetle przechodzącym spolaryzowanym zidentyfikowano chondry oraz matrix. W świetle odbitym obserwowano ziarna stopu FeNi oraz siarczków. Analiza składu mineralnego oraz składu chemicznego minerałów w mikroobszarze wykonana została przez autorów za pomocą mikroskopy elektronowej CAMECA SX-FIVE FE, także w PPMGiK.

Analiza pierwiastkowa uśrednionego składu całej skały została wykonana metodą ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Do tej analizy autorzy przygotowali proszkową próbkę meteorytu o masie 10 g. Fragment meteorytu został rozdrobniony w kruszarce szczękowej Retsch BB 51 wyposażonej w okładziny cyrkonowe. Następnie skruszony materiał skalny zmielono w młynie kulowym firmy Retsch PM 100 z użyciem kul z tlenku glinu. Tak przygotowaną próbkę wysłano do analizy ICP-MS, która została wykonana w Laboratorium Analitycznym ACME Ltd. w Kanadzie. Wykonano analizę zawartości 62 pierwiastków.

WYNIKI BADAŃ

Charakterystyka petrograficzna chondrytu NWA 4446

Charakterystyka petrograficzna chondrytu NWA 4446 obejmowała składniki tworzące strukturę skały. W wyniku mikroskopowych obserwacji stwierdzono przede wszystkim obecność różnych odmian strukturalnych i mineralnych chondr (ryc. 2 – patrz str. 494).

Chondry występujące w chondrycie NWA 4446 mają średnicę od kilkuset μm do kilku mm. Autorzy zaobserwowali 90 chondr o średnicy 0,5–1,0 mm, a także 60 chondr o średnicy przekraczającej 1 mm. Chondry te stanowią ok. 60% powierzchni badanych preparatów mikroskopowych. Matrix stanowi pozostałe ok. 40% objętości chondrytu. Zbudowane jest z ziaren krzemianów (piroksenów i oliwinów) oraz szklia o rozmiarach nieprzekraczających 10 μm , a także nieprzezroczystych ziaren stopu FeNi i troilitu oraz również nieprzezroczystej i niekryształicznej substancji węglistej (ryc. 3).

W świetle odbitym obserwowano ziarna stopu żelazo-niklowego oraz siarczków, głównie troilitu. Większość tych ziaren występuje w matrix chondrytu (ryc. 4), a rzadziej stanowią one także składniki chondr. Ziarna stopu FeNi mają maksymalne rozmiary 50–100 μm . Większość wykazuje częściowe utlenienie, a część ziaren jest utlenionych całkowicie, co potwierdza stopień W2 wietrzenia chondrytu. Ziarna troilitu zaobserwowane w chondrycie NWA 4446 mają maksymalną wielkość 100–500 μm , najczęściej kilkadziesiąt μm , a ich kształty są nieregularne (ryc. 4).

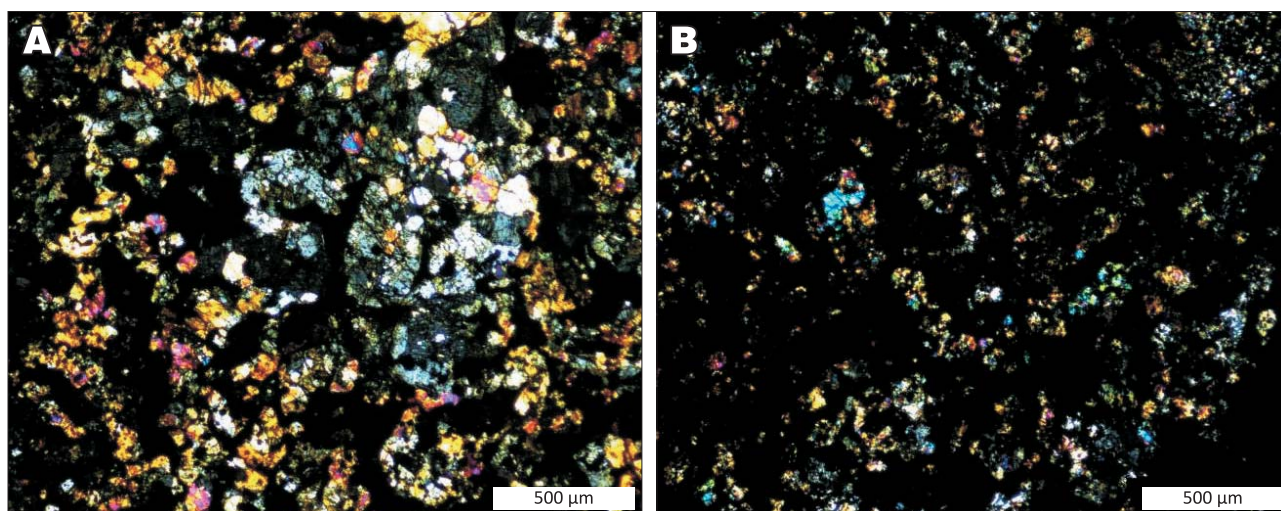
W przypadku niezbyt licznych kryształów oliwinów i jeszcze rzadziej wśród kryształów piroksenów stwierdzono nieregularne spękania i faliste wygaszanie światła, co potwierdza stopień szokowy S2. Oznacza to, że macierzysta asteroida tego chondrytu węglistego musiała doświadczać zderzeń powodujących wzrost ciśnienia dynamicznego do wartości 5–10 GPa (Hutchison, 2006). W obserwowanym fragmencie chondrytu NWA 4446 zmian szokowych było niewiele, dlatego należy raczej przyjąć, że w rejonie, z którego pochodzi badany meteoryt, ciśnienie dynamiczne oddziałujące na skałę macierzystą było zbliżone raczej do dolnej granicy tego przedziału, tj. do 5 GPa.

Skład chemiczny chondrytu NWA 4446

W tabeli 1 przedstawiono wyniki analizy uśrednionego pierwiastkowego składu chemicznego chondrytu NWA 4446 (*bulk chemical composition*). Spośród analizowanych pierwiastków koncentracja dziesięciu ma wartość poniżej limitu detekcji, są to: arsen, cyna, antymon, cez, tantal, wolfram, tal, bizmut, tor oraz uran.

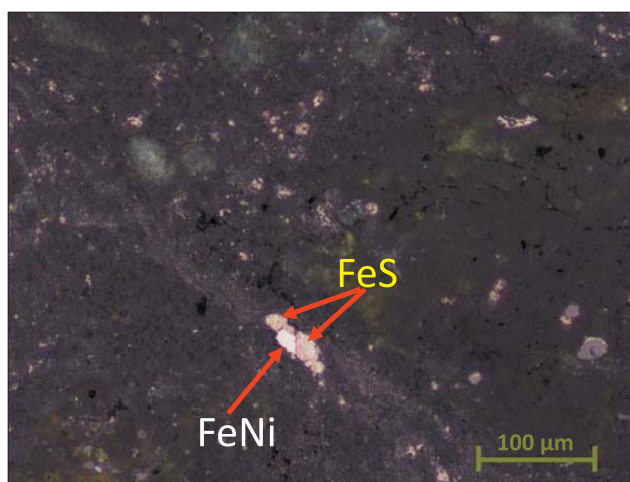
W składzie chemicznym skały chondrytowej nie uwzględniono zawartości tlenu. Poza tlenem, będącym istotnym składnikiem krzemianów (oliwinów i piroksenów) głównymi pierwiastkami budującymi skałę macierzystą chondrytu węglistego NWA 4446 są: Fe, Si, Mg, S, Ca, Al i Ni. Są to pierwiastki główne wchodzące w skład minerałów tworzących skałę chondrytową, tj. oliwinów, piroksenów, stopu FeNi oraz siarczków.

Na rycinie 5 przedstawiono wyniki analizy chemicznej badanego chondrytu znormalizowane do średniej zawartości oznaczanych pierwiastków dla chondrytów z grupy CV. Skład chemiczny chondrytu NWA 4446 jest bardzo zbliżony do średniego składu chemicznego grupy. Zauważalnych



Ryc. 3. Matrix występująca w chondrycie NWA 4446. Obrazy z mikroskopu petrograficznego w świetle przechodzącym spolaryzowanym przy skrzyżowanych nikolach. Widoczne drobne kryształy oliwinów i piroksenów oraz dużo nieprzezroczystych (na fotografiach czarne pola) fragmentów minerałów nieprzezroczystych (stop FeNi, troilit FeS, mackinawit $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$) oraz substancja węglista

Fig. 3. Matrix found in chondrite NWA 4446. Petrographic microscope images in transmitted polarized light with crossed polars. Visible small crystals of olivines and pyroxenes and a lot of opaque (black fields in the photos) fragments of opaque minerals (FeNi alloy, troilite (FeS), mackinawite $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$) and a carbonaceous substance



Ryc. 4. Minerale nieprzezroczyste: stop żelazowo-niklowy (FeNi) oraz troilit (FeS) w matrix chondrytu NWA 4446 w świetle odbitym mikroskopu petrograficznego

Fig. 4. Opaque minerals: iron-nickel alloy (FeNi) and troilite (FeS) in the NWA 4446 chondrite matrix in reflected light of a petrographic microscope

jest sześć anomalii. Koncentracje berylu, hafnu, cyrkonu oraz itru są znacznie większe od średniej, co wynika najprawdopodobniej z zanieczyszczenia próbki w procesach kruszenia oraz mielenia. Koncentracje cynku oraz złota są znacząco mniejsze niż średnie dla grupy, co może być cechą charakterystyczną składu chemicznego tego chondrytu. Wykresy przedstawione na rycinie 5 zawierają również odniesienie składu badanego chondrytu węglistego NWA 4446 z grupy CV do średniego składu chondrytów węglistych grupy CI. Pod tym względem charakterystyczna jest, podobnie jak dla całej grupy CV, zwiększona zawartość wszystkich metali ziem rzadkich, a także mniejsza zawartość metali ciężkich i szlachetnych: Pb, Zn, Cd, Ag, Se oraz Au. Zawartość pierwiastków głównych w chondrycie NWA 4446 jest większa niż w chondrytach grupy CI, z wyjątkiem: Na, K i Mn.

Charakterystyka mineralogiczna chondrytu NWA 4446

Na podstawie analiz chemicznych w mikroobszarze potwierdzono skład głównych faz mineralnych chondrytu NWA 4446 zidentyfikowanych wcześniej przy użyciu mikroskopu petrograficznego. Wyniki obserwacji mikroskopowych rozszerzono o dane o składzie chemicznym poszczególnych minerałów. Dzięki zastosowaniu mikroskopy elektronowej autorom udało się zidentyfikować i scharakteryzować nowe, charakterystyczne elementy struktury chondrytu CV, jakimi są inkluzje CAI. Autorzy stwierdzili także obecność faz mineralnych o niewielkich rozmiarach, które trudno było zidentyfikować w obrazie mikroskopowym.

Wśród oliwinów wyróżniono dwie zasadnicze grupy kryształów. Dla jednej grupy charakterystyczna jest zawartość Fa: 41,29–46,57% mol. oraz Fo: 53,08–58,37% mol., podczas gdy druga grupa kryształów to niemal czysty forsteryt: 90,14–99,30% mol. i Fa: 0,67–9,59% mol. Stwierdzono także obecność kryształu oliwinu, który nie należy do żadnej z tych grup i ma skład Fo – 86,36% mol. oraz Fa – 13,43% mol. Wyniki analiz składu chemicznego oliwinów przedstawiono na rycinie 6 oraz w tabeli 2. Uzyskane przez autorów wyniki analiz składu chemicznego oliwinów obejmują nieco szerszy zakres niż wyniki podane przez klasyfikującego meteoryt Buncha, tj. Fa: 3,1–44,7% mol. (Weisberg i in., 2008; MetBull, 2022). Tak duża zmienność składu chemicznego kryształów oliwinu wskazuje, że mamy do czynienia z typowym chondrytem o nie zrównoważonym składzie chemicznym, co jest charakterystyczne dla typu petrograficznego 3.

Pirokseny, w odróżnieniu od oliwinów, wykazują bardzo jednorodny skład chemiczny. Uśredniony skład molarowy kryształów piroksenów można przedstawić następująco: En – 97,15; Fs – 1,77; Wo – 1,08 (dla $n = 10$ analiz). Skład chemiczny kryształów piroksenów przedstawiono na trójkącie klasyfikacyjnym (ryc. 7), natomiast szczegółowe wyniki analiz zawiera tabela 3. Autorzy uzyskali wyniki analiz zawartości Fs: 0,90–3,35% mol. w badanych kryształach piroksenów, podczas gdy klasyfikujący ten me-

Tab. 1. Wyniki analizy uśrednionego składu chemicznego chondrytu NWA 4446
Table 1. The results of the bulk chemical composition analysis of NWA 4446 chondrite

Pierwiastek <i>Element</i>	Jednostka <i>Unit</i>	Limit detekcji <i>Detection limit</i>	Wynik analizy <i>Analysis result</i>	Pierwiastek <i>Element</i>	Jednostka <i>Unit</i>	Limit detekcji <i>Detection limit</i>	Wynik analizy <i>Analysis result</i>
Si	% wag.	0,01	15,63	W	ppm	0,5	<0,5
Al		0,01	1,46	Zr		0,1	278,5
Fe		0,04	23,39	Y		0,1	19
Mg		0,01	14,24	La		0,1	0,6
Ca		0,01	1,61	Ce		0,1	1,2
Na		0,01	0,30	Pr		0,02	0,17
K		0,01	0,04	Nd		0,3	0,9
Ti		0,01	0,08	Sm		0,05	0,26
P		0,01	0,11	Eu		0,02	0,1
Mn		0,01	0,15	Gd		0,05	0,36
Cr		0,002	0,36	Tb		0,01	0,07
Suma/ <i>Sum</i>		0,01	99,81	Dy		0,05	0,37
TOT/C		0,02	0,20	Ho		0,02	0,09
TOT/S		0,02	2,06	Er		0,03	0,23
Ni	ppm	0,001	1,35	Tm	0,01	0,04	
Sc		1	16	Yb	0,05	0,26	
Ba		1	6	Lu	0,01	0,05	
Be		1	2	Mo	0,1	1,3	
Co		0,2	561,4	Cu	0,1	115,1	
Cs		0,1	<0,1	Pb	0,1	1,2	
Ga		0,5	6	Zn	1	36	
Hf		0,1	6,7	As	0,5	<0,5	
Nb		0,1	0,6	Cd	0,1	0,3	
Rb		0,1	1,1	Sb	0,1	<0,1	
Sn		1	<1	Bi	0,1	<0,1	
Sr		0,5	14,8	Ag	0,1	0,1	
Ta		0,1	<0,1	Au	0,0005	0,0468	
Th		0,2	<0,2	Hg	0,01	0,06	
U		0,1	<0,1	Tl	0,1	<0,1	
V		8	84	Se	0,5	7	

teoryt T. Bunch otrzymał znacznie szerszy zakres wartości Fs: 0,9–27,0% mol. (Weisberg i in., 2008; MetBull, 2022).

W obrazie BSE stwierdzono powszechną obecność nie tylko minerałów należących do krzemianów, często tworzących chondry (ryc. 8), ale także ziaren stopu FeNi oraz siarczków (ryc. 9). Analiza map rozkładu zawartości Ni, S oraz Ti w obszarze przedstawionym na rycinie 8 wskazuje na obecność ziaren minerałów nieprzezroczystych, zarówno stopu FeNi, jak i siarczków. Przeprowadzone analizy pozwoliły stwierdzić, że wśród minerałów stopu żelazowo-niklowego występuje jedynie awaruit (Ni_3Fe), natomiast wśród siarczków można wyróżnić troilit (FeS) oraz mackinawit ($\text{Fe,Ni}_9\text{S}_8$) (tab. 4).

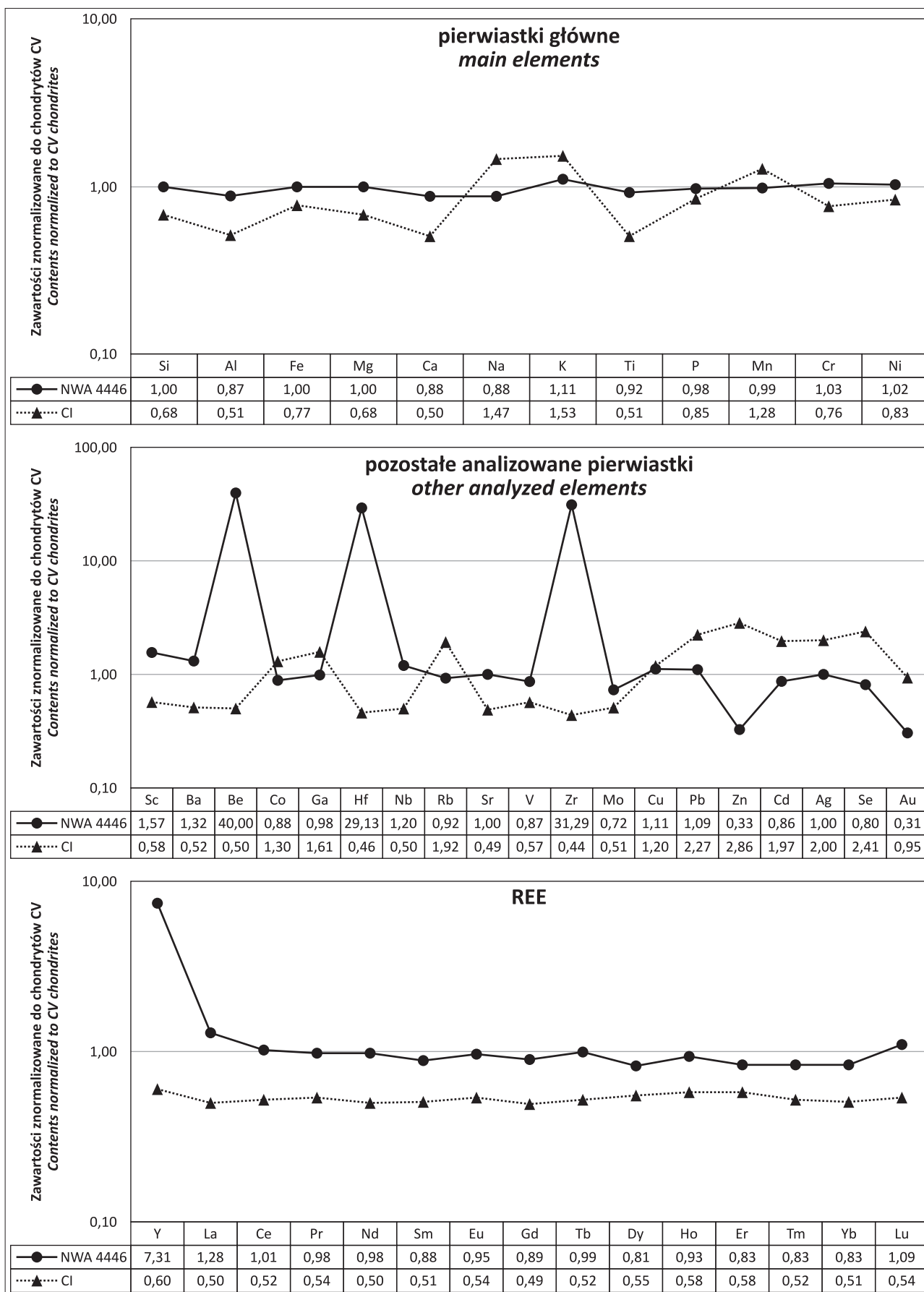
Autorzy zidentyfikowali przy użyciu mikros sondy elektronowej również obecność fazy zawierającej tytan, być może ilmenitu(?) oraz kryształów chromitu(?). Niestety nie udało się określić dokładnie składu chemicznego tych minerałów ze względu na zbyt małą wielkość ich kryształów (ilmenit?) lub niestechiometryczne wyniki analizy chemicznej w mikroobszarze (chromit?).

Znajdujące się w chondrach, a przede wszystkim w matrix, ziarna stopu FeNi oraz siarczków uległy silnemu wietrzeniu. W czasie wykonywania analiz chemicznych przez autorów stopień wietrzenia można ocenić na W3, a więc nieco wyższy niż w czasie klasyfikacji, co jest zupełnie normalnym zjawiskiem ze względu na postępujący

z czasem na Ziemi proces wietrzenia. Świadczy o tym brak zwykle dominujących faz stopu FeNi – kamacytu oraz taenitu, które najprawdopodobniej całkowicie uległy procesom ziemskiego wietrzenia. Ich kosztem powstały nieregularne skupienia nieprzezroczystych tlenków i wodorotlenków żelaza. Wśród minerałów stopu żelazowo-niklowego zachował się jedynie bardziej odporny na wietrzenie, bo zasobny w Ni, awaruit (Ni_3Fe) (tab. 4). Cechą charakterystyczną ziaren awaruitu jest istotna domieszka kobaltu (stanowiąca nawet do 2,01% wag.) oraz miedzi (do 0,11% wag.) (tab. 4).

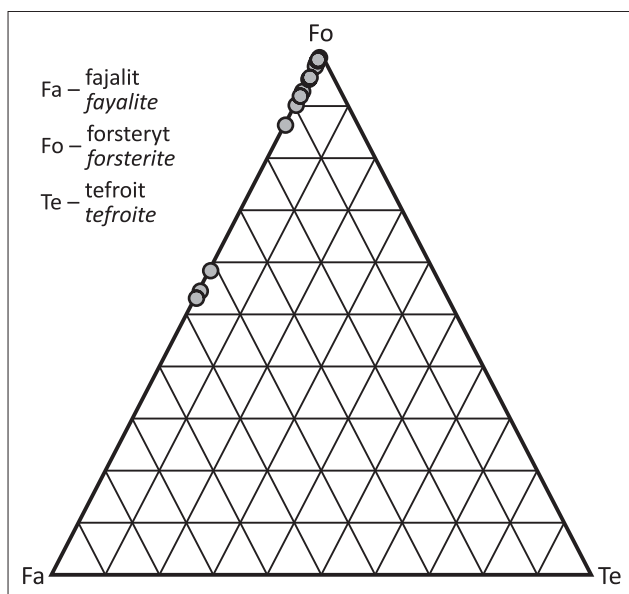
Troilit stanowi bardzo czystą fazę mineralną. Zawiera on jedynie domieszki niklu, stanowiące maksymalnie 0,66% wag. (tab. 4). Mackinawit natomiast zawiera istotne domieszki kobaltu (do 1,05% wag.) i miedzi (do 0,45% wag.) (tab. 4).

Na rycinie 9 przedstawiono obraz BSE zrostu ziaren troilitu z ziarnem mackinawitu (ryc. 9A) oraz mapy rozkładu zawartości pierwiastków: żelaza (ryc. 9B), niklu (ryc. 9C) i siarki (ryc. 9D) w obszarze występowania tych ziaren. Na podstawie analizy tych map stwierdzono, że oprócz zrostu mackinawitu z troilitem w sąsiedztwie tego zrostu występuje także nieregularne ziarno chromitu. Świadczy to o tym, że chrom nie tworzy domieszek w siarczkach, ani w ziarnach stopu FeNi, natomiast tworzy własną fazę mineralną.



Ryc. 5. Zawartość analizowanych pierwiastków w chondrycie NWA 4446 znormalizowana do chondrytów CV w porównaniu z zawartością tych pierwiastków w chondrytach CI (za McSween, Huss, 2010)

Fig. 5. Content of analyzed elements in NWA 4446 chondrite normalized to CV chondrites compared to the content of these elements in CI chondrites (after McSween, Huss, 2010)



Ryc. 6. Trójkąt klasyfikacyjny oliwinów (Fa – fajalit, Fo – forsteryt, Te – tefroit) z zaznaczonym składem kryształów oliwinu występujących w chondrycie NWA 4446; n = 14 analiz

Fig. 6. Classification triangle of olivines (Fa – fayalite, Fo – forsterite, Te – tefroite) with the composition of olivine crystals found in chondrite NWA 4446; n = 14 analyses

Tab. 2. Skład chemiczny kryształów oliwinu badanego okazu chondrytu NWA 4446. Wyniki w % wag. Wzory chemiczne w przeliczeniu na $4O^{2-}$

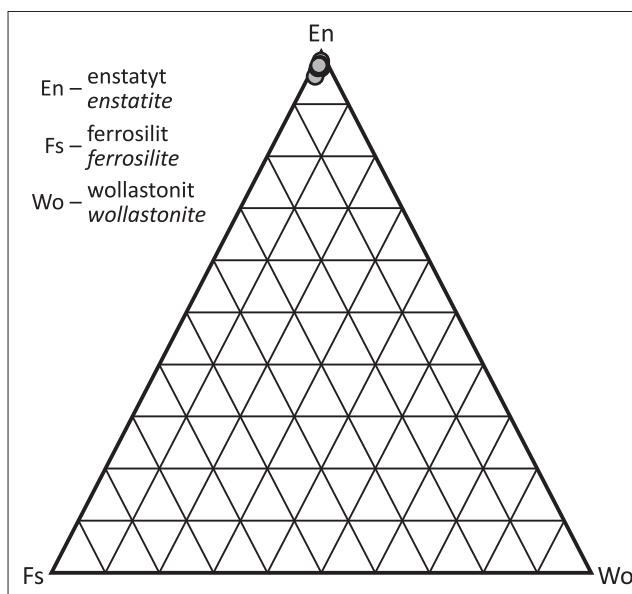
Table 2. Chemical composition of representative olivine crystals of NWA 4446 chondrite. Results in wt.%. Chemical formula calculated according to $4O^{2-}$

	ol#11	ol#3	ol#7	ol#15	ol#6	ol#1	ol#2	ol#4	ol#1b	ol#13	ol#7	ol#10	ol#12	ol#7b
SiO ₂	39,32	41,57	41,75	41,69	40,26	40,53	41,91	40,48	41,87	42,06	39,96	34,30	32,08	37,64
TiO ₂	0,02	0,04	0,05	0,04	0,00	0,01	0,09	-0,01	0,10	0,01	0,01	-0,01	0,06	0,03
Al ₂ O ₃	0,06	0,09	0,18	0,05	0,01	0,04	0,22	0,06	0,21	0,08	0,03	0,23	1,78	0,47
Cr ₂ O ₃	0,10	0,17	0,14	0,09	0,07	0,05	0,25	0,06	0,21	0,05	0,05	0,08	1,40	-
MgO	45,65	54,92	56,13	55,02	49,35	51,59	55,52	54,19	55,81	53,49	50,71	28,64	24,22	23,03
CaO	0,22	0,29	0,36	0,08	0,15	0,18	0,37	0,18	0,37	0,16	0,12	0,13	0,80	3,97
MnO	0,20	0,05	0,05	0,12	0,27	0,12	0,04	0,16	0,01	0,18	0,20	0,30	0,28	0,26
FeO	12,66	1,87	0,67	2,26	9,34	6,97	1,23	4,74	1,11	4,33	7,78	36,11	35,79	35,99
NiO	0,33	0,03	0,04	0,04	0,02	0,09	0,03	0,03	0,54	0,02	0,03	0,08	1,61	-
Suma / Total	98,56	99,03	99,37	99,39	99,47	99,58	99,66	99,89	100,23	100,38	98,89	99,86	98,02	101,39
at%														
Si ⁴⁺	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,990	0,970	0,990	1,000	0,980	0,960	0,930	1,040
Ti ⁴⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Al ³⁺	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,010	0,000	0,000	0,010	0,060	0,020
Cr ³⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,030	-
Mg ²⁺	1,720	1,960	1,980	1,960	1,810	1,870	1,960	1,940	1,960	1,900	1,860	1,200	1,050	0,950
Ca ²⁺	0,010	0,010	0,010	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,020	0,120
Mn ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,010	0,010
Fe ²⁺	0,270	0,040	0,010	0,050	0,190	0,140	0,020	0,100	0,020	0,090	0,160	0,850	0,870	0,830
Ni ²⁺	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,040	-
Suma / Total	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	2,990	3,010	3,000	2,990	3,000	3,030	3,020	2,960
O ²⁻	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + Fe ²⁺ + Mn ²⁺ + Ni ²⁺	2,010	2,010	2,000	2,010	2,010	2,010	1,990	2,040	2,000	1,990	2,020	2,060	1,990	1,910
mol%														
Fo	86,36	98,10	99,30	97,62	90,14	92,84	98,73	95,15	98,91	95,49	91,89	58,37	54,48	53,08
Fa	13,43	1,86	0,67	2,24	9,59	7,02	1,23	4,68	1,09	4,33	7,90	41,29	45,16	46,57
Te	0,21	0,04	0,04	0,14	0,28	0,14	0,04	0,17	0,00	0,18	0,21	0,34	0,36	0,35

W trakcie wykonywanych badań zaobserwowano także ziarna innych stopów metali, poza FeNi. Na rycinie 10A przedstawiono obraz BSE ziarna stopu miedzi i złota z domieszką platyny oraz żelaza o wymiarach ok. $6 \times 10 \mu\text{m}$. Na rycinie 10B przedstawiono wykres WDS (*Wavelength Dispersive Spectroscopy*) tego ziarna, natomiast na rycinie 10C–D mapy rozkładu zawartości dominujących w składzie ziarna metali: Cu i Au. Stwierdzono również obecność niewielkiego ziarna (o średnicy ok. $3 \mu\text{m}$) stopu złota z domieszkami: platyny, niklu i miedzi, przedstawiono wykres WDS tego ziarna (ryc. 11).

Wykonano także mapy rozkładu zawartości wapnia i fosforu na obszarze, gdzie zaobserwowano występowanie ziaren apatytu(?). Nie udało się jednak uzyskać w pełni stechiometrycznych wyników składu chemicznego apatytu ze względu na małą i bardzo nieregularną, a może także dotkniętą procesami wietrzenia powierzchnię kryształów.

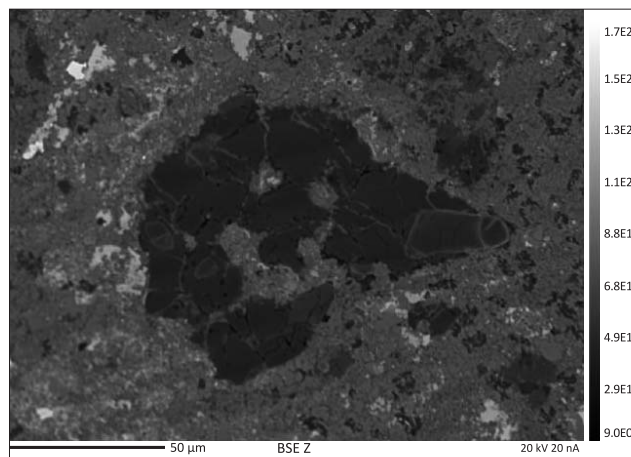
Poza stwierdzeniem występowania rodzimych ziaren miedzi i złota niewątpliwie najbardziej interesująca była możliwość scharakteryzowania inkluzji CAI, których obecność jest typowa dla chondrytów węglistych grupy CV (Krot i in., 2006). Najbardziej charakterystyczne CAI przedstawiono na obrazach BSE (ryc. 12). Jedynym minerałem lub dominującym minerałem budującym CAI jest melilit. Poza nim w skład CAI wchodzi także diopsyd oraz spinel. Wyniki szczegółowych analiz składu chemicznego tych



Ryc. 7. Trójkąt klasyfikacyjny piroksenów (En – enstatyt, Fs – ferrosilit, Wo – wollastonit) z zaznaczonym składem kryształów piroksenu występujących w chondrycie NWA 4446; n = 10 analiz
Fig. 7. Classification triangle of pyroxenes (En – enstatite, Fs – ferrosilite, Wo – wollastonite) with the composition of pyroxene crystals found in the chondrite NWA 4446; n = 10 analyzes

minerałów przedstawiono w tabelach 5–7. Uśrednione składy chemiczne tych minerałów są praktycznie zgodne z ich teoretycznymi wzorami i przedstawiają się następująco:

- melilit $\text{Ca}_2(\text{Al,Mg})[(\text{Si,Al})_2\text{O}_7]$ (n = 6 analiz),
- spinel MgAl_2O_4 (n = 4 analizy),
- diopsyd $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (n = 5 analiz).

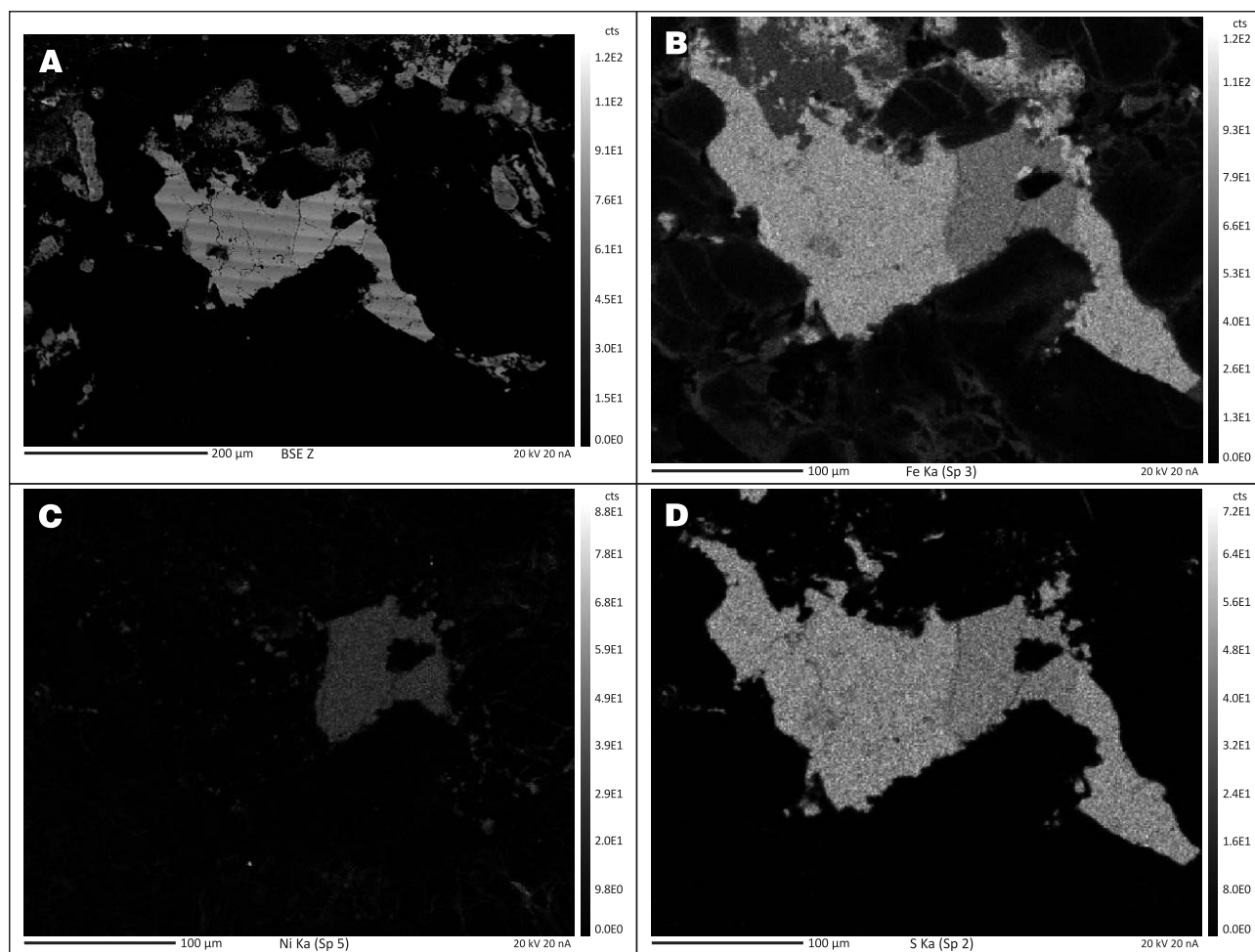


Ryc. 8. Obraz BSE ukazujący krzemiany tworzące chondrę
Fig. 8. BSE image showing the silicates forming a chondrule

Tab. 3. Skład chemiczny kryształów piroksenów niskowapniowych badanego okazu chondrytu NWA 4446. Wyniki w % wag. Wzory chemiczne w przeliczeniu na 6O^{2-}

Table 3. Chemical composition of representative low-Ca pyroxene crystals of NWA 4446 chondrite. Results in wt.%. Chemical formula calculated according to 6O^{2-}

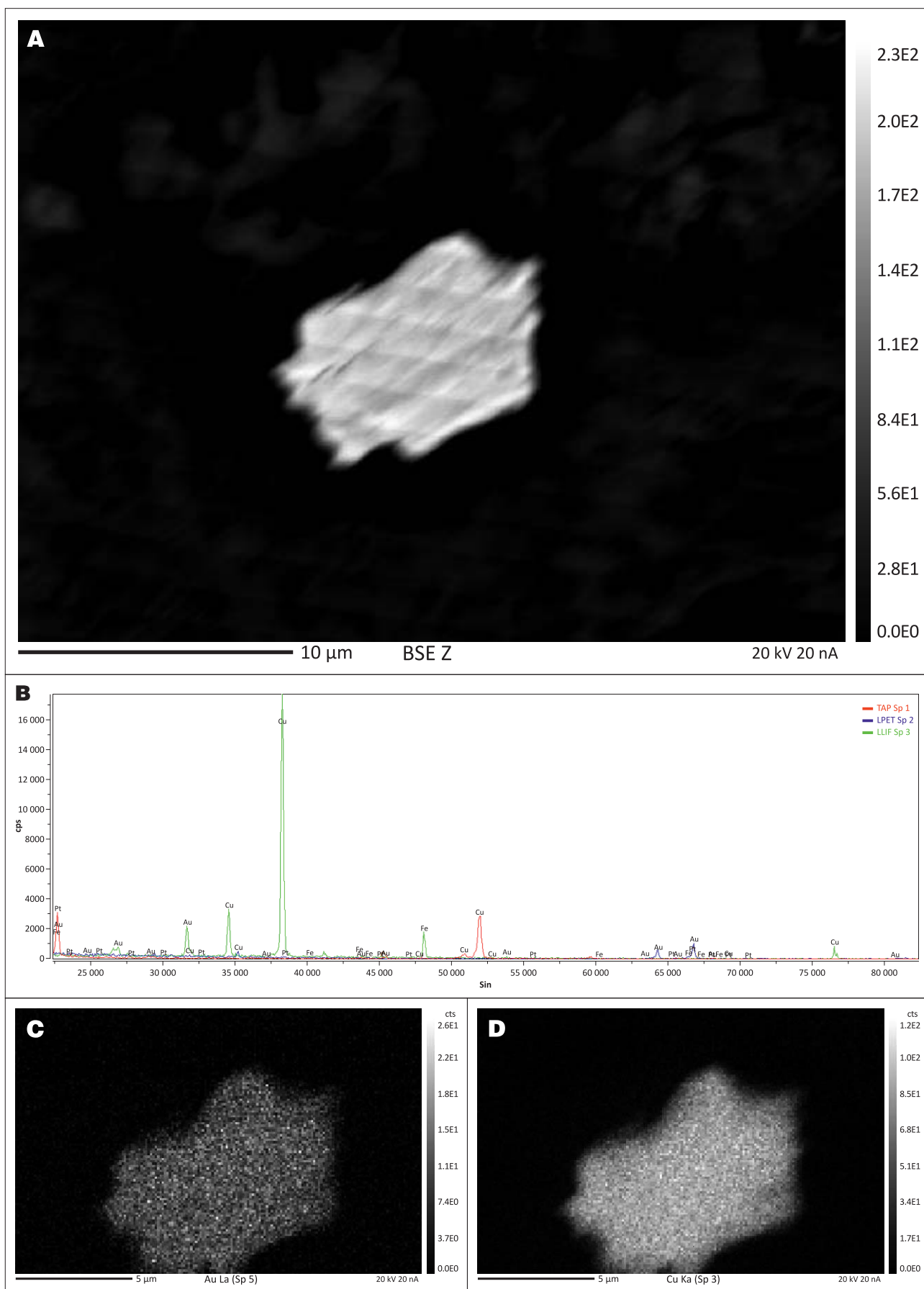
	px#8	px#10	px#5	px#6	px#1	px#4	px#5b	px#6	px#7	px#8b
SiO ₂	57,80	57,32	57,60	57,95	56,49	57,02	55,84	57,17	57,42	56,80
TiO ₂	0,17	0,16	0,18	0,14	0,19	0,09	0,22	0,09	0,20	0,22
Al ₂ O ₃	0,99	1,10	1,19	0,51	1,04	0,73	1,51	0,54	0,87	1,15
Cr ₂ O ₃	0,59	0,70	0,44	0,42	0,57	0,53	0,66	0,47	0,45	0,50
FeO	1,03	1,00	1,60	0,62	1,15	1,06	2,36	0,95	1,49	1,14
MnO	0,15	0,18	0,05	0,05	0,07	0,08	0,11	0,06	0,08	0,04
CaO	0,69	0,82	0,58	0,38	0,67	0,60	0,67	0,56	0,49	0,48
MgO	38,22	37,66	36,81	38,95	38,68	38,81	37,96	38,92	39,10	38,68
Na ₂ O	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	-0,01	0,01	0,00
K ₂ O	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	-0,01
NiO	0,29	0,02	0,27	0,05	0,03	0,04	0,07	0,03	0,09	0,04
Suma / Total	99,94	98,96	98,74	99,07	98,91	98,98	99,41	98,78	100,20	99,04
at%										
Si ⁴⁺	1,960	1,960	1,970	1,970	1,930	1,950	1,920	1,950	1,940	1,940
Ti ⁴⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,010	0,000	0,000	0,010
Al ³⁺	0,040	0,040	0,050	0,020	0,040	0,030	0,060	0,020	0,030	0,050
Cr ³⁺	0,020	0,020	0,010	0,010	0,020	0,010	0,020	0,010	0,010	0,010
Fe ²⁺	0,030	0,030	0,050	0,020	0,030	0,030	0,070	0,030	0,040	0,030
Mn ²⁺	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ²⁺	0,020	0,030	0,020	0,010	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020	0,020
Mg ²⁺	1,930	1,920	1,880	1,970	1,970	1,980	1,940	1,980	1,970	1,970
Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
K ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ni ²⁺	0,010	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
total	4,010	4,010	3,990	4,000	4,010	4,020	4,040	4,010	4,010	4,030
Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + Fe ²⁺	1,990	1,980	1,960	2,000	2,020	2,030	2,030	2,030	2,030	2,020
mol%										
En	97,27	97,06	96,56	98,40	97,14	97,43	95,41	97,68	97,04	97,52
Fs	1,46	1,42	2,36	0,90	1,63	1,48	3,35	1,33	2,07	1,64
Wo	1,26	1,52	1,08	0,70	1,23	1,09	1,23	0,99	0,89	0,84



Ryc. 9. Zrost ziaren troilitu z mackinawitem. **A** – obraz BSE, mapy rozkładu zawartości pierwiastków: **B** – Fe, **C** – Ni, **D** – S
Fig. 9. Intergrowth of troilite and mackinawite grains. **A** – BSE image, distribution maps of element concentrations: **B** – Fe, **C** – Ni, **D** – S

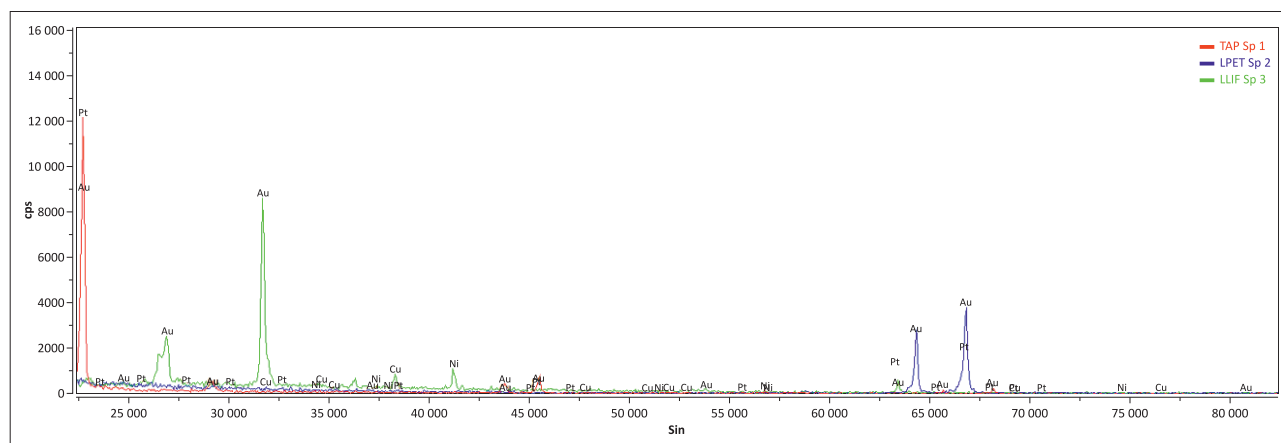
Tab. 4. Skład chemiczny analizowanych faz mineralnych stopu FeNi oraz siarczków
Table 4. Chemical composition of the analyzed mineral phases of FeNi alloy and sulphides

	Fe [%wag.]	Ni [%wag.]	Co [%wag.]	Cu [%wag.]	S [%wag.]
awaruit (n = 15)					
Min. / <i>Min.</i>	29,24	64,53	1,64	0,04	0,01
Maks. / <i>Max.</i>	30,53	66,45	2,01	0,11	0,05
Średnia / <i>Mean</i>	29,75	65,47	1,79	0,07	0,03
Mediana / <i>Median</i>	29,82	65,34	1,74	0,07	0,03
Odchylenie standardowe <i>Standard deviation</i>	0,36	0,51	0,12	0,02	0,01
troilit (n = 10)					
Min. / <i>Min.</i>	59,39	0,03	0,00	0,00	35,25
Maks. / <i>Max.</i>	61,10	0,66	0,00	0,03	35,98
Średnia / <i>Mean</i>	60,24	0,19	0,00	0,01	35,64
Mediana / <i>Median</i>	60,37	0,07	0,00	0,02	35,66
Odchylenie standardowe <i>standard deviation</i>	0,48	0,23	0,00	0,01	0,25
mackinawit (n = 4)					
Min. / <i>Min.</i>	45,19	17,11	0,48	0,19	32,43
Maks. / <i>Max.</i>	45,68	17,44	1,05	0,45	32,71
Średnia / <i>Mean</i>	45,41	17,21	0,65	0,34	32,56
Mediana / <i>Median</i>	45,38	17,15	0,54	0,37	32,54
Odchylenie standardowe <i>standard deviation</i>	0,19	0,13	0,23	0,10	0,10

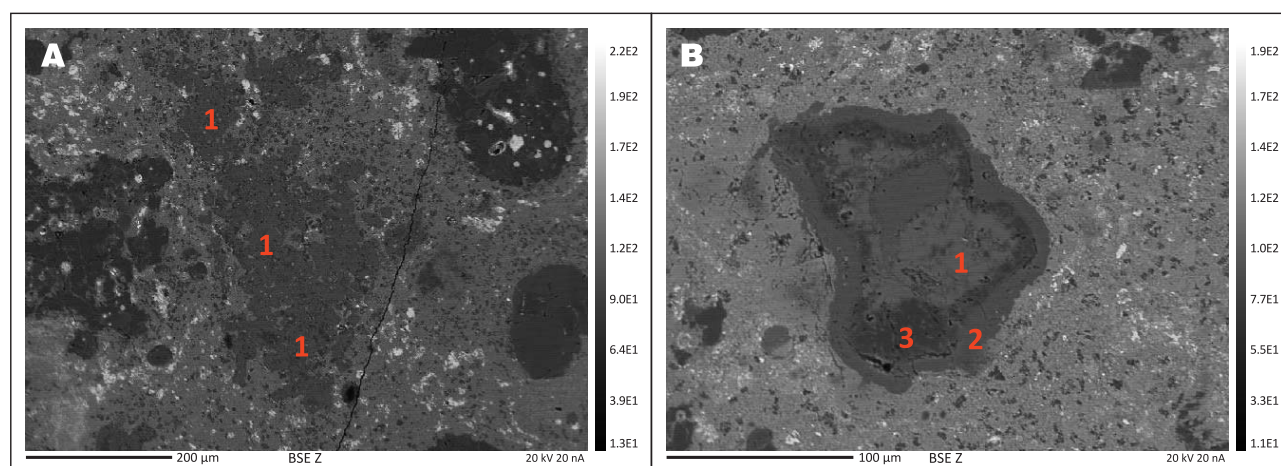


Ryc. 10. Ziarno stopu miedzi i złota, z domieszką platyny i żelaza. Obraz BSE (A), wykres WDS (B) oraz mapy rozkładu zawartości pierwiastków: złota (C) i miedzi (D)

Fig. 10. Grain of an alloy of copper and gold, with an admixture of platinum and iron. BSE image (A), WDS graph (B) and distribution maps of the element concentrations: gold (C) and copper (D)



Ryc. 11. Wykres WDS analizowanego ziarna stopu złota, platyny, miedzi i niklu
Fig. 11. WDS graph of the grain of an alloy of gold, platinum, copper and nickel



Ryc. 12. Inkluzje CAI w chondrycie NWA 4446 w obrazie BSE. Na obrazie **A** dominującą fazą CAI jest melilit – ciemniejszy szary, nieregularny kształt w centrum oznaczony cyfrą 1. Na obrazie **B** występuje jasnoszary melilit (1), ciemniejszy diopsyd (2) oraz ciemnoszary spinel (3)

Fig. 12. CAIs in chondrite NWA 4446 in the BSE image. In image **A**, the dominant CAI phase is melilite – a darker gray, irregular shape in the center marked with the number 1. In image **B** there is light gray melilite (1), darker diopside (2) and dark gray spinel (3)

W przypadku melilitu charakterystyczny jest niemal zupełny brak sodu (por. tab. 7), co jest zgodne z ogólnie nieco mniejszą zawartością Na w uśrednionym składzie skały NWA 4446 względem średniej zawartości tego pierwiastka w chondrytach węglistych grupy CV (por. ryc. 5). Spinel glinowy jest niemal czystym spinelem, który zawiera jedynie niewielkie domieszki Ca i Fe^{2+} oraz Si i bardzo niewielkie ilości Ti oraz Fe^{3+} (por. tab. 6). W procentach molowych skład spinelu można przedstawić następująco: spinel – 99,12; ulvit – 0,54; chromit – 0,38 (por. tab. 6). Przedstawiając średni skład diopsydu w procentach molowych: En – 48,66; Fs – 0,60; Wo – 50,74, należy stwierdzić, że jest to niemal czysty diopsyd, zawierający jedynie niewielkie domieszki Fe^{2+} , a także Al^{3+} , który podstawią w strukturze piroksenu zapewne Si^{4+} (por. tab. 5).

DYSKUSJA UZYSKANYCH WYNIKÓW BADAŃ

Przeprowadzone przez autorów badania meteorytu NWA 4446, sklasyfikowanego jako chondryt węglisty CV3 o stopniu szokowym S2 i stopniu wietrzenia W2, pozwalają rozszerzyć wiedzę o tym chondrycie. Uzyskane wyniki analiz składu chemicznego skały (*bulk chemical composition*) potwierdzają, że jest to typowy chondryt węglisty z grupy CV (Grady i in., 2014). Obecność krysz-

tałów oliwiny o silnie zróżnicowanym składzie chemicznym świadczy, że chondryt ten należy do typu petrograficznego 3, a więc stanowi materiał niezrównoważony chemicznie. Wyniki przeprowadzonych badań wskazują na zmienność składu kryształów oliwiny w zakresie szerszym niż stwierdzono w czasie klasyfikacji tego meteorytu (Weisberg i in., 2008; MetBull, 2022). Natomiast nie stwierdzono obecności kryształów piroksenu różniących się istotnie składem chemicznym. W tym zakresie klasyfikujący meteoryt autor dysponował próbką zawierającą kryształy piroksenu o znacznym zróżnicowaniu chemicznym.

Kryształy dominujących krzemianów zarówno oliwiny, jak i piroksenu wchodzą w skład chondru oraz matrix meteorytu. Chondry oraz matrix są głównymi składnikami struktury chondrytu węglistego NWA 4446. Chondry wykazują znaczne zróżnicowanie pod względem składu mineralnego, jak i struktury. Mają one wielkość od ok. 0,5 do ponad 1 mm i stanowią ok. 60% objętości meteorytu. Pozostałe 40% stanowi matrix. Jest ono bogate w substancję węglistą, drobne fragmenty szkliska oraz kryształy oliwiny i piroksenów, a także minerały nieprzezroczyste. Wśród minerałów nieprzezroczystych najważniejszy jest awaruit (Ni_3Fe), który jako jedyny reprezentuje ziarna stopu FeNi. Oznacza to, że pozostałe fazy, bardziej ubogie w nikiel, uległy ziemskim procesom wietrzenia, wskutek

Tab. 5. Skład chemiczny kryształów diopsydu zawartych w inkluzjach CAI badanego okazu chondrytu NWA 4446. Wyniki w % wag. Wzory chemiczne diopsydu w przeliczeniu na $6O^{2-}$ **Table 5.** Chemical composition of representative diopside crystals in CAIs in NWA 4446 chondrite. Results in wt.%. Chemical formula of diopside calculated according to $6O^{2-}$

	px_CAI#18	px_CAI#17	px_CAI#20	px_CAI#8	px_CAI#6
SiO ₂	53,71	52,97	52,19	52,03	50,38
TiO ₂	0,26	0,28	0,74	0,20	0,04
Al ₂ O ₃	1,31	1,60	3,57	6,35	8,57
FeO	0,27	0,37	0,82	0,27	0,20
MnO	0,00	0,01	0,01	0,02	0,01
CaO	25,76	25,12	25,65	24,90	25,40
MgO	18,59	18,09	17,35	17,11	16,37
Na ₂ O	0,01	0,02	0,01	0,03	0,01
Suma / Total	99,92	98,46	100,34	100,91	100,98
at%					
Si ⁴⁺	1,945	1,945	1,890	1,860	1,800
Ti ⁴⁺	0,005	0,010	0,020	0,005	0,000
Al ³⁺	0,055	0,070	0,150	0,265	0,360
Cr ³⁺	–	–	–	–	–
Fe ²⁺	0,010	0,010	0,025	0,010	0,005
Mn ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Ca ²⁺	1,000	0,990	0,995	0,955	0,975
Mg ²⁺	1,005	0,990	0,935	0,910	0,875
Na ⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Suma / Total	4,020	4,015	4,015	4,005	4,015
Ca ²⁺ + Mg ²⁺ + Fe ²⁺	2,015	1,99	1,955	1,875	1,855
mol%					
En	49,90	49,77	47,85	48,66	47,11
Fs	0,40	0,55	1,28	0,43	0,32
Wo	49,70	49,67	50,87	50,91	52,57

Tab. 6. Skład chemiczny kryształów spinelu zawartych w inkluzjach CAI badanego okazu chondrytu NWA 4446. Wyniki w % wag. Wzory chemiczne spinelu w przeliczeniu na $4O^{2-}$. Suma kationów w przypadku spinelu wynosi 3**Table 6.** Chemical composition of representative spinel crystals in CAIs in NWA 4446 chondrite. Results in wt.%. Chemical formula of spinel calculated according to $4O^{2-}$. Total sum of cations is 3 in case of spinel

	sp_CAI#24	sp_CAI#2	sp_CAI#22	sp_CAI#1
SiO ₂	1,88	0,92	0,40	0,03
TiO ₂	0,31	0,23	0,51	0,28
Al ₂ O ₃	66,93	68,45	68,98	69,95
MgO	26,04	26,60	27,55	27,85
CaO	2,32	1,64	0,74	0,14
MnO	0,00	0,00	0,00	0,01
FeO	1,44	1,15	0,76	0,59
Suma / Total	98,92	98,99	98,94	98,85
at%				
Si ⁴⁺	0,050	0,020	0,010	0,000
Ti ⁴⁺	0,010	0,000	0,010	0,010
Al ³⁺	1,910	1,950	1,960	1,980
Fe ³⁺	0,008	0,003	0,014	0,011
Mg ²⁺	0,940	0,960	0,990	1,000
Ca ²⁺	0,060	0,040	0,020	0,000
Mn ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000
Fe ²⁺	0,023	0,021	0,001	0,001
Suma / Total	3,001	2,994	3,006	3,002
mol%				
Chromit	0,75	0,68	0,05	0,02
Spinel	98,79	99,07	99,18	99,44
Ulvit	0,46	0,25	0,78	0,54

czego przeobraziły się w mieszaninę obserwowanych tlenków i wodorotlenków żelaza (Fe³⁺). Mieszanina ta stanowi znaczną część matrix. Na podstawie określonego przez T. Buncha stopnia wietrzenia ziemskiego meteorytu ocenionego na W2 (MetBull, 2022), a wg autorów obecnie na W2–W3, należy przyjąć, że klasyfikujący meteoryt uznał, że procesy utleniania faz mineralnych FeNi uboższych w Ni zachodziły na Ziemi. Istnieją jednak publikacje, w których autorzy przedstawiają inny punkt widzenia (Choi i in., 1997; Greenwood i in., 2010). Uważają oni, że utlenienie tych faz mineralnych zachodziło jeszcze przed spadkiem meteoroidu macierzystego na Ziemię, powodując tworzenie się magnetytu. Autorzy nie posiadają narzędzi, które umożliwiłyby rozstrzygnięcie tej kwestii.

Wśród ziaren siarczoków występują dwie główne fazy: troilit (FeS) i mackinawit ((Fe,Ni)₉S₈). Na uwagę zasługują niewielkie ziarna stopów metali innych niż FeNi. Autorzy stwierdzili obecność dwóch takich ziaren o średnicy kilku μm. W jednym z nich dominowała miedź z domieszką złota, a w drugim złoto z domieszką platyny, niklu i miedzi. Wraz ze stwierdzeniem istotnych domieszek kobaltu w awaruicie oraz kobaltu i miedzi w mackinawicie należy uznać, że minerały nieprzezroczyste mogą być traktowane jako minerały rudne kilku metali (Fe, Ni, Co, Cu, Au, Pt, Cr). Źródłem chromu mogą być kryształy chromitu, którego

Tab. 7. Skład chemiczny kryształów melilitu zawartych w inkluzjach CAI badanego okazu chondrytu NWA 4446. Wyniki w % wag. Wzory chemiczne melilitu w przeliczeniu na $7O^{2-}$. Suma kationów w przypadku melilitu wynosi 5
Table 7. Chemical composition of representative melilite crystals in CAIs in NWA 4446 chondrite. Results in wt.%. Chemical formula of melilite calculated according to $7O^{2-}$. Total sum of cations is 5 in case of melilite

	mel_CAI#4	mel_CAI#5	mel_CAI#13	mel_CAI#3	mel_CAI#12	mel_CAI#10
SiO ₂	25,79	24,71	23,11	23,24	22,46	21,10
TiO ₂	0,17	0,04	0,03	0,04	0,04	0,08
Al ₂ O ₃	28,64	30,32	32,88	33,25	35,42	36,73
FeO	0,15	0,10	0,30	0,11	0,46	0,41
MnO	0,01	0,00	0,01	0,00	-0,01	0,01
MgO	2,83	2,32	1,27	1,04	0,41	1,01
CaO	40,78	40,96	40,43	40,98	40,46	39,48
Na ₂ O	0,13	0,08	0,02	0,04	0,10	0,05
Suma / Total	98,48	98,52	98,04	98,69	99,36	98,88
at%						
Si ⁴⁺	1,200	1,150	1,080	1,080	1,035	0,975
Ti ⁴⁺	0,005	0,000	0,000	0,000	0,000	0,005
Al ³⁺	1,570	1,660	1,810	1,820	1,920	2,000
Fe ^{2+,3+}	0,005	0,005	0,010	0,005	0,020	0,015
Mn ²⁺	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mg ²⁺	0,195	0,160	0,090	0,070	0,030	0,070
Ca ²⁺	2,030	2,040	2,025	2,035	1,995	1,955
Na ⁺	0,010	0,005	0,000	0,005	0,010	0,005
Suma / Total	5,015	5,025	5,015	5,015	5,010	5,025

jednak nie stwierdzono z całą pewnością, podobnie jak i apatyty, o którego obecności może świadczyć ziarno z wyraźnie zwiększoną zawartością fosforu i wapnia. Stwierdzono również występowanie drobnego ziarna fazy bogatej w tytan, być może jest to niewielki kryształ rutylu. Można więc całą skałę, którą reprezentuje chondryt NWA 4446 traktować jako skałę okruszczowaną minerałami rudnymi, zwłaszcza Fe, Ni, Co i Cu. Jest to stwierdzenie zgodne z wynikami prowadzonych przez autorów badań pozaziemskich złóż surowców metalicznych (Blutstein i in., 2022).

Bardzo istotnym elementem badań było stwierdzenie obecności i wykonania analiz składu mineralnego i chemicznego inkluzji wapniowo-glinowych. Stwierdzono, że w składzie CAI dominuje melilit, a obecny jest także diopsyd i spinel. Mają one skład chemiczny niemal całkowicie pokrywający się z ich ogólnymi wzorami chemicznymi. Wyjątek stanowi melilit, który jest bardzo ubogi w sód. Zgodnie z danymi literaturowymi (Becket i in., 2006) minerały budujące inkluzje CAI w badanym chondrycie są typowe dla inkluzji zwartych, zbitych (*compact type*) – inkluzji typu A. Ponadto melilit występujący w inkluzjach wapniowo-glinowych chondrytu NWA 4446 jest bogaty w glin, natomiast ubogi w magnez, co wskazuje, że prawdopodobnie jest to gehlenit.

PODSUMOWANIE

Kompleksowa analiza składu chemicznego, mineralnego i elementów strukturalnych niemal najstarszej materii skalnej utworzonej w początkach formowania się Układu Słonecznego przynosi wiele satysfakcji i interesujących rezultatów. Na podstawie uzyskanych przez autorów wyników badań można stwierdzić, że chondryt węglisty NWA 4446 jest typowym przedstawicielem chondrytów węglistych z grupy CV (klanu CV-CK). Reprezentuje on najczęściej występujący typ petrograficzny CV3. Charakteryzuje go stopień szokowy S2 i stopień wietrzenia W2–W3. Mete-

oryt ten jest fragmentem jednych z najstarszych skał w Układzie Słonecznym. Skały te budują jego ciało macierzyste, którym może być jedna z asteroid typu C krążących w zewnętrznych strefach pasa asteroid.

Oryginalnymi rezultatami badań autorów są:

- stwierdzenie szerszego zakresu zmienności składu chemicznego kryształów oliwinów (Fa: 0,67–46,57% mol.) w matrix i chondrach oraz znacznie węższego zakresu zmienności składu chemicznego kryształów piroksenów (Fs: 0,90–3,35% mol.);

- charakterystyka chondr, których wielkość zmienia się od 0,5 do ponad 1 mm; stanowią one ok. 60% objętości meteorytu, w którym tworzą wiele odmian strukturalnych i mineralnych – zaobserwowano chondry: PO, POP, BO, PP, RP;

- charakterystyka składu mineralnego i chemicznego CAI pozwalająca stwierdzić, że dominującym minerałem jest melilit, a oprócz niego występują diopsyd oraz spinel; skład chemiczny spinelu i diopsydu jest bardzo zbliżony do ich sumarycznych wzorów chemicznych, natomiast w składzie melilitu (gehlenitu?) zaznacza się znaczny niedobór sodu; są to inkluzje zwarte (*compact type*) – CAI typu A;

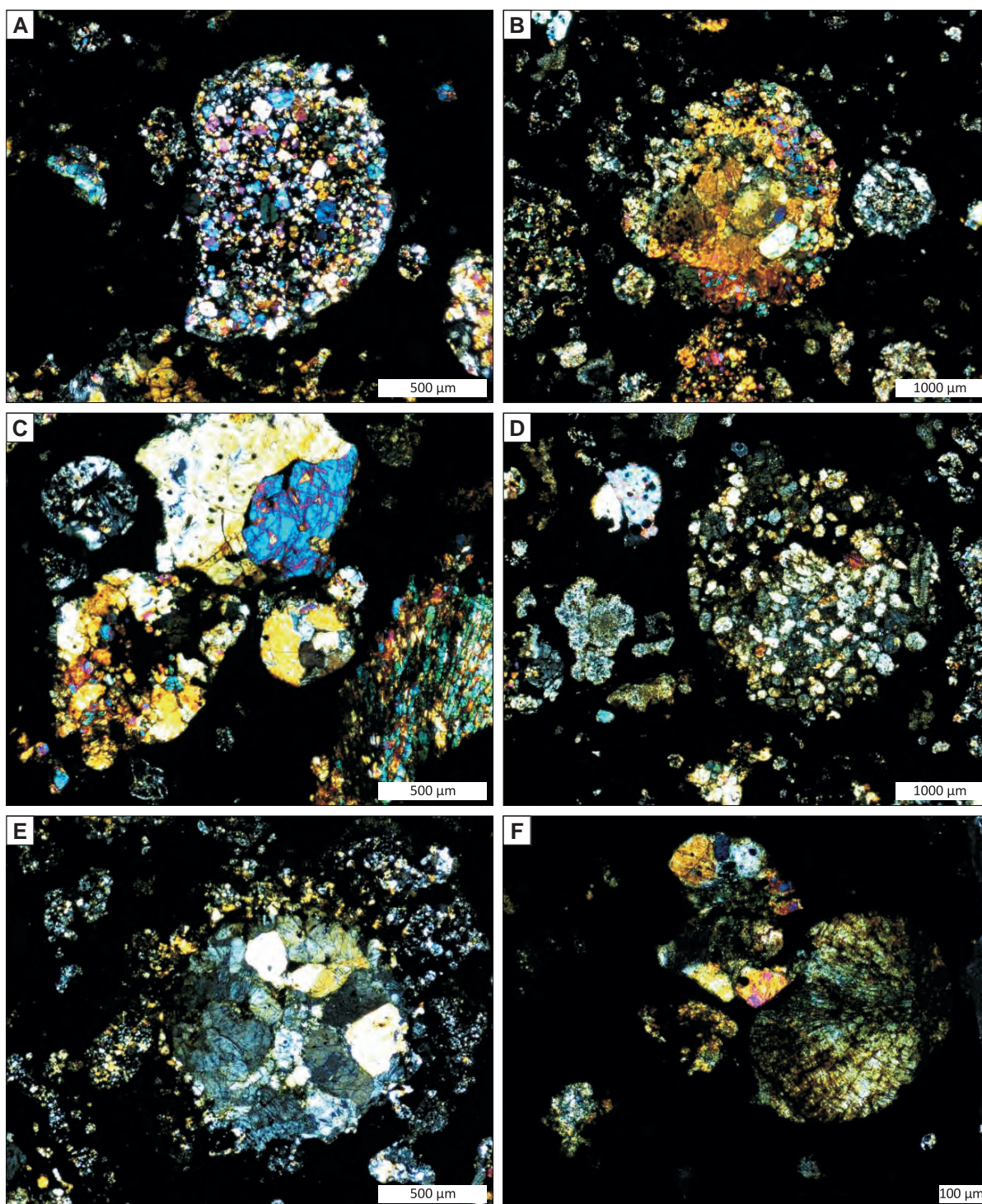
- wśród minerałów nieprzezroczystych dominuje jedna faza stopu FeNi – awaruit (Ni₃Fe), a siarczki są reprezentowane przez troilit (FeS) i mackinawit ((Fe,Ni)₉S₈). Autorzy stwierdzili także obecność niewielkich ziaren miedzi rodzimej z domieszką złota oraz złota rodzimego z domieszką platyny, niklu i miedzi. Biorąc pod uwagę domieszki zawarte w wymienionych minerałach, głównie Co i Cu, skałę macierzystą chondrytu węglistego NWA 4446 można uznać za okruszczowaną minerałami rudnymi Fe, Ni, Co i Cu z zawartością Au oraz Pt. W związku z tym na ciałach macierzystych chondrytów węglistych grupy CV – planetoidach C możemy się spodziewać występowania złóż wymienionych metali w formie rodzimej oraz siarczków.

Zarys niniejszego artykułu powstał na podstawie pracy magisterskiej Joanny Gruchot, pisanej pod opieką naukową Tadeusza A. Przylibskiego na Wydziale Geoinżynierii, Górnictwa i Geologii Politechniki Wrocławskiej. Autorzy pragną podziękować Panu dr. Tomaszowi Jakubowskiemu za udostępnienie fotografii makroskopowej chondrytu NWA 4446. Jesteśmy wdzięczni recenzentom – prof. Łukaszowi Karwowskiemu i prof. Andrzejowi Muszyńskiemu – za konstruktywne uwagi, które podniosły jakość naszego artykułu.

LITERATURA

- APAI D., LAURETTA D. 2010 – Protoplanetary Dust. Astrophysical and Cosmochemical Perspectives. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- BECKETT J.R., CONNOLLY H.C., EBEL D.S. 2006 – Chemical Processes in Igneous Calcium-Aluminium-rich Inclusions: A Mostly CMAS View of Melting and Crystallization. [W:] Lauretta D., McSween H.Y., Jr. (red.), Meteorites and the Early Solar System II, The University of Arizona Press, Tucson.
- BLUTSTEIN K., PRZYLIBSKI T.A., ŁUSZCZEK K., GRUCHOT J. 2022 – Skład chondrytów węglistych jako wyznacznik zasobności planetoid typu C w surowce metaliczne. Acta Soc. Meteorit. Polon., 13: 7–26.
- CHOI B.-G., McKEEGAN K.D., LESHIN L.A., WASSON J.T. 1997 – Origin of magnetite in oxidized CV chondrites: in situ measurement of oxygen isotope compositions of Allende magnetite and olivine. Earth Planet. Sci. Lett., 146: 337–349.
- GATTACCECA J., McCUBBIN F.M., BOUVIER A., GROSSMAN J.N. 2020 – The Meteoritical Bulletin, no. 108. Meteorit. Planet. Sci., 55 (5): 1146–1150
- GRADY M.M., PRATESI G., MOGGI CECCHI V. 2014 – Atlas of meteorites. Cambridge University Press, Cambridge.
- GREENWOOD R.C., FRANCHI I.A., KEARSLEY A.T., ALARD O. 2010 – The relationship between CK and CV chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 74 (5): 1684–1705.
- HURNIK B. 2011 – Meteoryt Tagish Lake – związki organiczne. Acta Soc. Meteorit. Polon., 2: 34–39.
- HUTCHISON R. 2006 – Meteorites. A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- JAKUBOWSKI T., KOZANECKI M., OTT U., KARCZEWSKA A. 2011a – Raman spectroscopy investigations of Tagish Lake nanodiamonds. 74th Annual Meteoritical Society Meeting (2011), 5269.pdf
- JAKUBOWSKI T., OTT U., HERRMANN S., MCCAUSLAND P.J.A. 2011b – Solar noble gases in Tagish Lake. Goldschmidt Conference Abstracts, 1099.
- KIMURA M., GREENWOOD R.C., KOMATSU M., IMAE N., YAMAGUCHI A., SATO R. 2021 – Petrology and classification of A-9003, A 09535, and Y-82094: A new type of carbonaceous chondrite. Meteorit. Planet. Sci., 1–15; <https://doi.org/10.1111/maps.13704>
- KROT A.N., KEIL K., GOODRICH C.A., SCOTT E.R.D., WEISBERG M.K. 2006 – Classification of meteorites. [W:] Davis A.M. (red.), Treatise on Geochemistry: Meteorites, Comets, and Planets. Vol. 1, 2nd Ed., Elsevier, 83–128.
- McSWEEN H.Y., Jr., HUSS G.R. 2010 – Cosmochemistry. Cambridge University Press.
- The Meteoritical Bulletin Database, The Meteoritical Society, International Society for Meteoritics and Planetary Science; <https://www.lpi-usra.edu/meteor/metbull.php>; dostęp 30.09.2021.
- MetBull; 23.03.2022 – The Meteoritical Society, International Society for Meteoritics and Planetary Science, The Meteoritical Bulletin Database <https://www.lpi.usra.edu/meteor/>
- Minor Planet Center, 2022 – The International Astronomical Union, Minor Planet Center: http://www.minorplanetcenter.net/db_search/show_object?object_id=162173; dostęp 6.01.2022.
- METZLER K., HEZEL D.C., BAROSH J., WÖLFER E., SCHNEIDER J.M., HELLMANN J.L., BERNDT J., STRACKE A., GATTACCECA J., GREENWOOD R.C., FRANCHI I.A., BURKHARDT CH., KLEINE T. 2021 – The Loongana (CL) group of carbonaceous chondrites. Geochim. Cosmochim. Acta, 304: 1–31.
- NEVORN'Y D., BOTTKE W., VOKROUHLICK'Y B., MORBIDELLI A., JEDICKE R. 2005 – Asteroid Families. Asteroids, Comets, Meteors Proceedings IAU Symposium No. 299, 2005.
- NIEĆ M. (red.) 1994 – Kryteria bilansowości złóż kopalin. Ministerstwo Ochrony Środowiska, Zasobów Naturalnych i Leśnictwa, Komisja Zasobów Naturalnych, OIKOS, Warszawa.
- PILORGET C., OKADA T., HAMM V., BRUNETTO R., YADA T., LOIZEAU D., RIU L., USUI T., MOUSSI-SOFFYS A., HATAKEDA K., NAKATO A., YOGATA K., ABEM., ALÉON-TOPPANI A., CARTER J., CHAIGNEAU M., CRANE B., GONDET B., KUMAGAI K., LANGEVIN Y., LANTZ C., LE PIVERT-JOLIVET T., LEQUERTIER G., LOURIT L., MIYAZAKI A., NISHIMURA M., POULET F., ARAKAWA M., HIRATA N., KITAZATO K., NAKAZAWA S., NAMIKI N., SAIKI T., SUGITA S., TACHIBANA S., TANAKA S., YOSHIKAWA M., TSUDA Y., WATANABE S., BIBRING J.-P. 2021 – First compositional analysis of Ryugu samples by the MicrOmega hyperspectral microscope. Nature Astronomy, <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01549-z>
- SEARS D.W.G. 2004 – The origin of chondrules and chondrites. Cambridge University Press, Cambridge.
- SZURGOT M. 2013 – Badanie mikrostruktury meteorytu NWA 4967 w płytkach cienkich. 55. Kserwatorium Krystalograficzne, Wrocław, Streszczenia komunikatów, 302–303.
- SZURGOT M. 2014 – Petrologiczna i mineralogiczna charakterystyka chondrytu węglistego NWA 4967. Acta Soc. Meteorit. Polon., 5: 121–148.
- SZURGOT M., KOZANECKI M. 2009 – Spektroskopia Ramana w badaniu meteorytów NWA 4039 i NWA 1465. Acta Soc. Meteorit. Polon., 1: 151–155.
- SZURGOT M., POLAŃSKI K. 2008 – Microstructure of NWA 4435 Meteorite. Sci. Bull. of the Technical University of Lodz Physics, 29: 75–83.
- SZURGOT M., TSZYDEL I. 2009 – Ujawnienie minerałów meteorytu NWA 4967 za pomocą spektroskopii Ramana. 51. Kserwatorium Krystalograficzne, Wrocław, Streszczenia komunikatów, 299–300.
- SZURGOT M., TSZYDEL I. 2011 – Zastosowanie spektroskopii Ramana do identyfikacji minerałów meteorytu NWA 4967. Acta Soc. Meteorit. Polon., 2: 158–170.
- SZURGOT M., POLAŃSKI K., KOSIŃSKI J.W. 2011 – Badanie składu pierwiastkowego i mineralnego chondrytu węglistego NWA 4967 za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej. Acta Soc. Meteorit. Polon., 2: 147–157.
- WASSON J.T. 1974 – Classification of Meteorites. [W:] Meteorites. Minerals and Rocks, vol. 10. Springer, Berlin, Heidelberg; https://doi.org/10.1007/978-3-642-65863-1_2
- WEISBERG M., McCOY T., KROT A. 2006 – Systematics and evolution of meteorite classification. [W:] Lauretta D., McSween Jr. (red.), Meteorites and the Early Solar System II, The University of Arizona Press, Tucson.
- WEISBERG M., SMITH C., BENEDIX G., FOLCO L., RIGHTER K., ZIPFEL J., YAMAGUCHI A., CHENNAOUI AOU DJEHANE H. 2008 – The Meteoritical Bulletin, No. 94. Meteorit. Planet. Sci., 43 (9): 1551–1588.
- WIİK H.B. 1956 – The chemical composition of some stony meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta, 9 (5–6): 279–289.
- WLOTZKA F. 1993 – A weathering scale for the ordinary chondrites. The Meteoritical Bulletin, No. 75. Meteoritics, 28 (5): 692–703.
- YADA T., ABEM., OKADA T., NAKATO A., YOGATA K., MIYAZAKI A., HATAKEDA K., KUMAGAI K., NISHIMURA M., HITOMI Y., SOEJIMA H., YOSHITAKE M., IWAMAE A., FURUYA S., UESUGI M., KAROUJI Y., USUI T., HAYASHI T., YAMAMOTO D., FUKAI R., SUGITA S., CHO Y., YUMOTO K., YABE Y., BIBRING J.-P., PILORGET C., HAMM V., BRUNETTO R., RIU L., LOURIT L., LOIZEAU D., LEQUERTIER G., MOUSSI-SOFFYS A., TACHIBANA S., SAWADA H., OKAZAKI R., TAKANO Y., SAKAMOTO K., MIURA Y.N., YANO H., IRELAND T.R., YAMADA T., FUJIMOTO M., KITAZATO K., NAMIKI N., ARAKAWA M., HIRATA N., YURIMOTO H., NAKAMURA T., NOGUCHI T., YABUTA H., NARAOKA H., ITO M., NAKAMURA E., UESUGI K., KOBAYASHI K., MICHIKAMI T., KIKUCHI H., HIRATA N., ISHIHARA Y., MATSUMOTO K., NODA H., NOGUCHI R., SHIMAKI Y., SHIRAI K., OGAWA K., WADA K., SENSU H., YAMAMOTO Y., MOROTA T., HONDA R., HONDA C., YOKOTA Y., MATSUOKA M., SAKATANI N., TATSUMI E., MIURA A., YAMADA M., FUJII A., HIROSE C., HOSODA S., IKEDA H., IWATA T., KIKUCHI S., MIMASU Y., MORI O., OGAWA N., ONO G., SHIMADA T., SOLDINI S., TAKAHASHI T., TAKEI Y., TAKEUCHI H., TSUKIZAKI R., YOSHIKAWA K., TERUI F., NAKAZAWA S., TANAKA S., SAIKI T., YOSHIKAWA M., WATANABE S., TSUDA Y. 2021 – Preliminary analysis of the Hayabusa2 samples returned from C-type asteroid Ryugu. Nature Astronomy, <https://doi.org/10.1038/s41550-021-01550-6>

Praca wpłynęła do redakcji 23.03.2022 r.
Akceptowano do druku 19.05.2022 r.



Ryc. 2. Przegląd typów chondr występujących w chondrycie NWA 4446. Obrazy z mikroskopu petrograficznego w świetle przechodzącym spolaryzowanym przy skrzyżowanych niolach. **A** – chondra porfirowa oliwinowa (PO); **B** – chondra duża porfirowa oliwinowo-piroksenowa (POP) oraz mała chondra piroksenowa porfirowa; **C** – fragment chondry oliwinowej belkowej (BO) u dołu po prawej, chondr porfirowych piroksenowych (PP) w centrum i u góry po lewej; widoczne są także duże kryształy oliwinów u góry oraz piroksenów i oliwinów u dołu po lewej, które mogą stanowić fragmenty chondr; **D** i **E** – chondra porfirowa piroksenowa; **F** – chondra promienista piroksenowa (RP) u dołu po prawej, w centrum fragment chondry porfirowej oliwinowo-piroksenowej (POP)

Fig. 2. Overview of chondrule types found in chondrite NWA 4446. Images from a petrographic microscope in transmitted polarized light with crossed polars. **A** – porphyritic olivine chondrule (PO); **B** – large porphyritic olivine-pyroxene chondrule (POP) and small porphyritic pyroxene chondrule; **C** – fragment of barred olivine chondrule (BO) at the bottom right, porphyritic pyroxene chondrule (PP) in the centre and top left; also visible are large olivine crystals at the top and pyroxenes and olivines at the bottom left, which may be chondrule fragments; **D** and **E** – porphyritic pyroxene chondrule; **F** – radial pyroxene chondrule (RP) at the bottom right, fragment of porphyritic olivine-pyroxene chondrule (POP) in the centre