

*Chcielibyśmy ten artykuł dedykować  
naszemu przyjacielowi –  
Profesorowi Łukaszowi Karwowskiemu*

Jolanta GAŁĄZKA-FRIEDMAN<sup>1</sup>, Marek WOŹNIAK<sup>2</sup>

# Od Baszkówki do Kuźnicy – 27 lat badań mössbauerowskich meteorytów w Polsce

## From Baszkówka to Kuźnica – 27 years of Mössbauer studies of meteorites in Poland

**Abstract:** The history, how the Mössbauer studies of meteorites began in Poland, was already described in our “*Meteorites Odyssey... 20 years have passed*”. One late afternoon (it was probably Spring 1995) I [Jolanta Gałązka-Friedman] was sitting in the Nonna Bakun’s office (at Banacha street) and we were talking about planet Mars. Suddenly Mr. Marian Stepniewski jumped to our room saying: We have a new Polish meteorite. It is called Baszkówka. Do you have any suggestion, how could we study this meteorite? Mössbauer spectroscopy – we both answered at the same time. And this is how it started, and it has been continued for the next quarter of a century. The first results of the Mössbauer studies of the Baszkówka meteorite were presented at the ISIAM conference in Johannesburg in 1996.

In this paper we present the most important problems related to meteorites, which were investigated by us using Mössbauer spectroscopy. We will, however, show almost no formulas. We will try to explain everything by a method based on plots of Mössbauer spectra. We will try not to boast too much regarding our successes, but to explain also the problems that we were not able to resolve.

While investigating the Baszkówka meteorite, we got most fascinated by troilite. We noticed that most of the laboratories determined the Mössbauer parameters of troilite incorrectly. They did not take into account the so-called theta angle, the value of which depends strongly on the number of vacancies and various additives. We thought that the theta angle may show us the parent body of the investigated meteorite. Unfortunately, this hypothesis turned up to be too difficult to defend.

Then we studied Morasko meteorite and we discovered, by the comparison with Baszkówka meteorite Mössbauer spectra, and determined – up to now – not identified mineral phases present also in Morasko, such as pyrrhotite, daubréelite, taenite, tetrataenite, antitaenite and cohenite.

In 2019 we published in MAPS a paper titled “*Application of Mössbauer spectroscopy, multidimensional discriminant analysis and Mahalanobis distance for classification of equilibrated ordinary chondrites*” (4M method), in which a new objective method for classification of ordinary chondrites is based on the knowledge of the Mössbauer spectra of the 4 main mineral phases present in the ordinary chondrites of H, L and LL type. Now we are working on the refinement of the 4M method enlarging our collaborative team by various foreign laboratories.

**Keywords:** meteorites, ordinary chondrites, Mössbauer spectroscopy, Baszkówka, Morasko, Kuźnica, Mt. Tazerzait, 4M method, meteorites classifications

<sup>1</sup> *Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa;  
e-mail: jolanta.friedman@pw.edu.pl*

<sup>2</sup> *Uniwersytet Warszawski, Wydział Biologii, ul. Miecznikowa 1, 02-096 Warszawa.*

## 1. Trochę historii

Historia rozpoczęcia badań mössbauerowskich meteorytów w Polsce opisana była już w „*Meteorytowej Odysei...20 lat minęło*” (PTMet 2022). Ale postaram się ją krótko powtórzyć. Pewnego późnego popołudnia (była to chyba wiosna 1995) siedziałam [Jolanta Gałązka-Friedman] w gabinecie Nonny Bakun (w budynku przy ulicy Banacha w Warszawie) i rozmawialiśmy o Marsie. W pewnym momencie wpadł do pokoju pan Marian Stępniewski i powiedział: – *Mamy nowy polski meteoryt. Nazywa się Baszkówka. Czy macie panie jakąś propozycję badań tego meteorytu?*

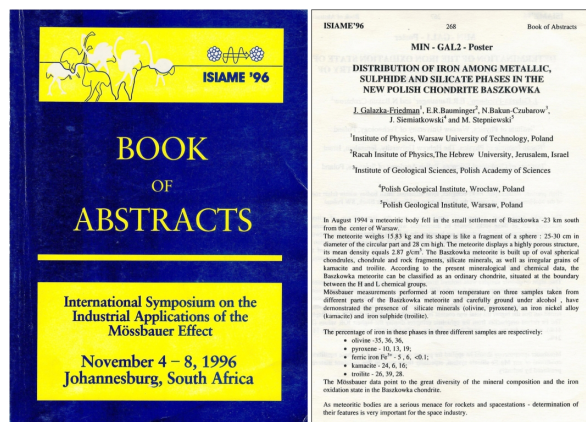
– *Spektroskopia mössbauerowska* – odpowiedziałyśmy jednocześnie z Nonną – i tak to się zaczęło i trwa już ponad ćwierć wieku.

Pierwsze wyniki dotyczące badań mössbauerowskich meteorytu Baszkówka były przedstawiane na konferencji *International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect* (ISIAME) w Johannesburgu w roku 1996 (Gałązka-Friedman i in. 1996). Na rycinie 1 pokazany jest abstrakt pracy prezentowanej na konferencji mössbauerowskiej w RPA.

Później było wiele prac publikowanych w recenzowanych pismach, takich jak *Meteoritics and Planetary Sciences*, *Hyperfine Interactions*, *Acta Physica Polonica*, *Meteorites*, *Geological Quarterly*, *Molecular Physics Reports*, *Acta Societatis Meteoriticae Polonorum*. Badania mössbauerowskie meteorytów cieszyły się wielką popularnością wśród studentów Politechniki Warszawskiej. Wielokrotnie prezentowali oni wyniki swoich prac na Seminariach i Konferencjach Meteorytowych w Olsztynie, Pułtusku, Jaworznie. Powstało około 10 prac magisterskich związanych z tematyką meteorytową oraz jeden doktorat – Patrycji Bogusz, pod tytułem „*Spektroskopia mössbauerowska jako metoda odróżniania prawdziwych meteorytów od niesklasyfikowanych próbek meteoritopodobnych*”.

W 2013 roku dołączyłem [Marek Woźniak] do grupy zajmującej się badaniami mössbauerowskimi meteorytów. Szczegółowo opisałem to na swojej stronie [www.woreczko.pl](http://www.woreczko.pl).

W tym artykule będziemy starali się przedstawić najważniejsze problemy związane z meteorytami, które były badane przez nas przy pomocy spektroskopii



Ryc. 1. Abstrakt pracy o meteorycie Baszkówka przedstawianej na konferencji ISIAME 1996 w Johannesburgu. Fig. 1. The abstract of the paper about Baszkówka meteorite presented at the conference ISIAME 1996 in Johannesburg.

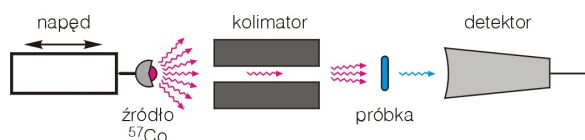
mössbauerowskiej. Nie będziemy jednak podawali prawie żadnych wzorów, postaramy się wszystko wyjaśnić w oparciu o rysunki widm mössbauerowskich. Nie będziemy też zbyt chwalili się tylko sukcesami, ale wyjaśnimy również problemy, których nie udało nam się rozwiązać. Zanim przejdziemy do konkretnych tematów, powiedzmy jednak co to jest spektroskopia mössbauerowska.

Jest ona oparta na zjawisku Mössbauera. Odkrywca tego zjawiska – Rudolf Mössbauer (1927–2000) zdefiniował je bardzo krótko i precyzyjnie: „bezdrzwowa emisja i absorpcja promieniowania gamma”. Jest to zjawisko, które zachodzi przy naświetlaniu niektórych jąder atomowych przy pomocy kwantów gamma o specjalnie dobranej energii. Najczęściej używanym jądrem atomowym jest izotop żelaza 57. Aby otrzymać odpowiedni efekt, jądra żelaza 57 należy naświetlać kwantami gamma o energii 14,4 keV. Co prawda, żelazo 57 stanowi zaledwie 2% całkowitego żelaza obecnego w przyrodzie, ale wynik eksperymentu mössbauerowskiego można interpretować jako charakterystyczny sygnał dla całkowitego żelaza obecnego w badanej próbce. Tak więc, ze względu na bardzo dużą zawartość żelaza w meteorytach (np. 18–40 wt% Fe dla chondrytów węglistych i zwykłych, Hutchison 2006), spektroskopia mössbauerowska jest niezwykle użyteczną techniką w badaniach meteorytów. Pierwsze prace dotyczące badań mössbauerowskich meteorytów ukazały się już w dwa lata po odkryciu zjawiska Mössbauera (Herr i in. 1969).

## 2. Jak wygląda widmo mössbauerowskie?

Jest ono bardzo dziwne. Co prawda nie ma powłóczystej szaty i wszystko widzących oczu, ale na osi  $x$  są liczby, których wymiar to mm/s, a na osi  $Y$  bywa różnie. Czasami są to liczby mierzone w milionach, a czasami po prostu procenty. O co tu chodzi? Najprościej będzie to jednak wyjaśnić, jeśli powiemy, jak wykonuje się pomiar mössbauerowski. Pomoże nam w tym schemat spektrometru mössbauerowskiego przedstawiony na rycinie 2.

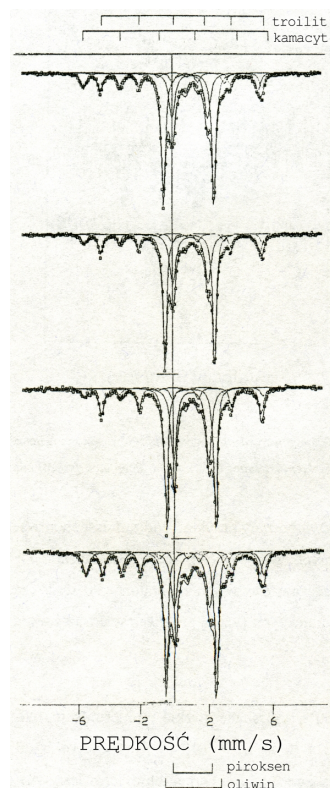
Podstawowe elementy spektrometru mössbauerowskiego to źródło promieniotwórcze emitujące kwanty gamma (jest ono przymocowane do urządzenia, które nadaje mu prędkość w przedziale kilkunastu mm/s), kolimator, sproszkowana próbka meteorytu oraz detektor promieniowania gamma. W przypadku badania żelaza obecnego w meteorytach używany jest izotop kobaltu  $^{57}\text{Co}$ , który emituje kwanty gamma o energii  $E = 14,4$  keV. Jeśli źródło porusza się z prędkością  $v$ , wówczas energia kwantów gamma zmienia się, na skutek efektu Dopplera, o wielkość  $\Delta E = E \cdot (v/c)$ . Dla promieniowania gamma o energii  $E = 14,4$  keV zmiana prędkości źródła o 1 mm/s powoduje zmianę energii o  $4,8 \cdot 10^{-8}$  eV.



Ryc. 2. Schemat spektrometru mössbauerowskiego.

Fig. 2. Schematic presentation of Mössbauer spectrometer.

Przy zmieniającej się prędkości źródła, do badanej próbki docierają kwanty gamma o różnych energiach, których wartości mogą pokrywać się z poziomami jądra atomowego rozszczepionymi na skutek oddziaływania z otaczającymi jądro atomowe elektronami walencyjnymi lub jonami sieci krystalicznej. Dopasowanie energii kwantów gamma do poziomów energetycznych żelaza obecnego w głównych fazach mineralnych jest warunkiem rezonansowego oddziaływania, które powoduje zmniejszenie liczby kwantów gamma w padającej na badaną próbkę wiązce promieniowania. Dla faz mineralnych, w których występuje uporządkowanie magnetyczne (kamacyt, troilit), poziom podstawowy jądra żelaza  $^{57}\text{Fe}$  rozszczepia się na 6 linii – i w widmie mössbauerowskim obserwujemy sekstet. W związkach paramagnetycznych (oliwin, piroksen), poziom podstawowy  $^{57}\text{Fe}$  rozszczepia się na 2 linie i w widmie mössbauerowskim obserwujemy dublet. Na osi Y odkładana jest liczba kwantów gamma, które docierają do detektora przy określonej prędkości źródła promieniotwórczego. Można również tę zmniejszającą się liczbę kwantów gamma wyrażać w procentach. Na rycinie 3 przedstawione są widma mössbauerowskie czterech próbek meteorytu Baszkówka. Zaznaczone są linie sekstetu związane z żelazem obecnym w kamacycie oraz linie sekstetu związanego z żelazem obecnym w troilicie, w którym obserwuje się uporządkowanie antyferromagnetyczne. Zaznaczono również linie dubletów związanych z żelazem obecnym w oliwinie i piroksenie.



**Ryc. 3.** Widma mössbauerowskie 4 różnych próbek meteorytu Baszkówka (rysunek zaadaptowany z pracy Gałązka-Friedman 1998).

**Fig. 3.** The Mössbauer spectra of 4 different samples of the Baszkówka meteorite (figure adapted from Gałązka-Friedman 1998).

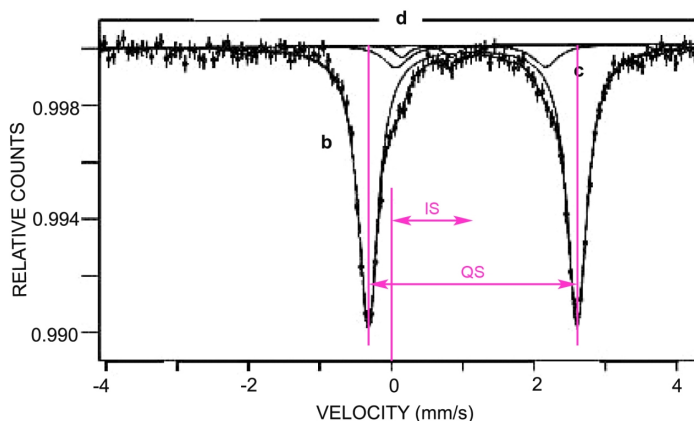
### 3. Tajemnice Baszkówki

#### 3.1. Jeszcze trochę więcej o widmach

Widma mössbauerowskie można opisać pewnymi parametrami, które w sposób jednoznaczny identyfikują badane minerały. Dla związków paramagnetycznych, które uwidaczniają się w pomiarach jako dublety wystarczą dwa parametry: odległość między dwiema liniami dubletu nazywana rozszczepieniem kwadrupolowym (ang. *quadrupole splitting* – QS) oraz przesunięcie izomeryczne (ang. *isomer shift* – IS). Przesunięcie izomeryczne to odległość między osią symetrii dubletu, a położeniem punktu zerowego na osi X widma mössbauerowskiego. Rycina 4 przedstawia widmo mössbauerowskie oliwiny wyizolowanej z meteorytu Baszkówka. Zaznaczone są na niej rozszczepienie kwadrupolowe – QS i przesunięcie izomeryczne – IS. Oba te parametry mierzy się w mm/s.

Można łatwo się domyśleć, że widma mössbauerowskie różnych minerałów obecnych w meteorytach mogą się na siebie „nakładać”. Taką sytuację ilustruje rycina 5, która przedstawia widmo krzemianów (oliwiny i piroksenu) wyizolowanych z meteorytu Baszkówka. Pomimo bardziej skomplikowanej sytuacji, parametry QS i IS dla tych dwóch faz mineralnych możemy jednak wyznaczyć tylko przy pomocy linijki i ołówka.

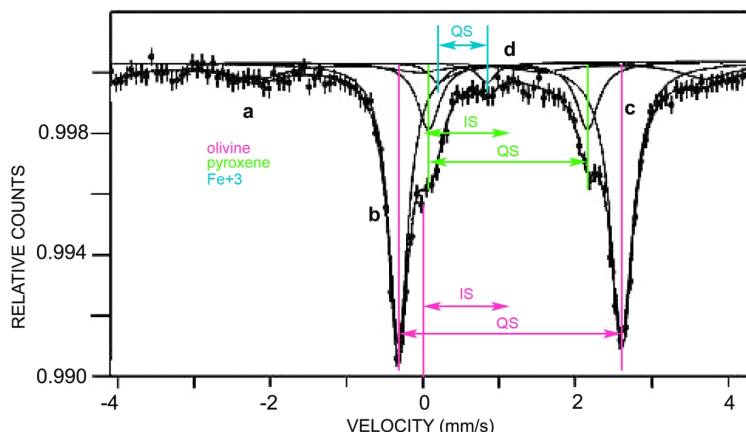
Na rycinie 3 można zobaczyć sygnał mössbauerowski wszystkich podstawowych faz mineralnych (zawierających żelazo!) obecnych w typowym chondrycie zwyczajnym, jakim jest meteoryt Baszkówka, czyli oliwin, piroksen, kamacyt i troilit (w chondrytach zwyczajnych występuje jeszcze akcesorycznie chromit). Dodatkowym parametrem mössbauerowskim opisującym sekstety jest wewnętrzne pole magnetyczne, którego wielkość (mówimy o tym z pewnym przybliżeniem, które okaże się bardzo użyteczne) jest proporcjonalna do odległości między pierwszą



**Ryc. 4.** Widmo mössbauerowskie oliwiny wyizolowanego z meteorytu Baszkówka wraz z zaznaczonymi parametrami QS i IS (IS = 1,14 mm/s; QS = 2,93 mm/s) (rysunek zaadaptowany z pracy Gałązka-Friedman i in. 2001).

**Fig. 4.** Mössbauer spectrum of olivine (b) isolated from the Baszkówka chondrite. Small amounts of pyroxene (doublet c) and of trivalent iron (doublet d) are also present. Mössbauer parameters of olivine are IS = 1.14 mm/s; QS = 2.93 mm/s (figure adapted from Gałązka-Friedman et al. 2001).





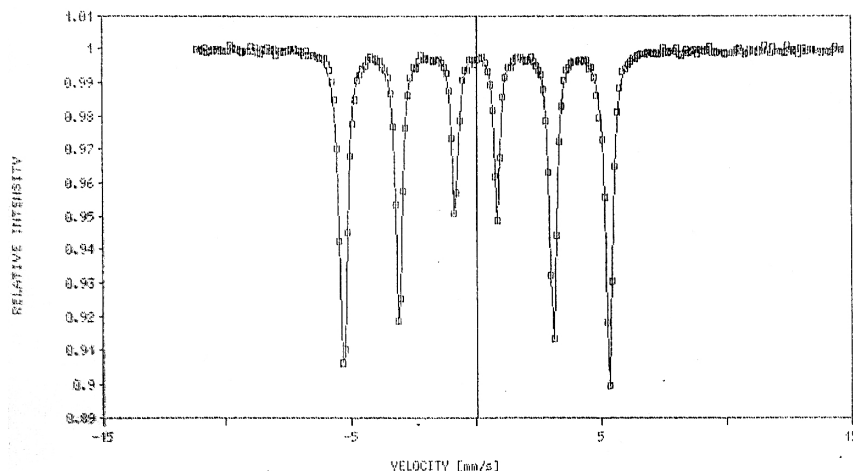
**Ryc. 5.** Widmo mössbauerowskie krzemianów wyizolowanych z meteorytu Baszkówka wraz z zaznaczonymi parametrami QS i IS (ol: IS = 1,15 mm/s, QS = 2,94 mm/s; pyr: IS = 1,12 mm/s, QS = 2,10 mm/s; Fe<sup>+3</sup>: IS = 0,52 mm/s, QS = 0,65 mm/s) (rysunek zaadaptowany z pracy Gałązka-Friedman i in. 2001).

**Fig. 5.** Mössbauer spectrum of the silicate phases (olivine – b, and pyroxene – c) isolated from the Baszkówka chondrite; subspectra corresponding to trivalent iron (d) and to troilite (e) are also observed. Mössbauer parameters of olivine are IS = 1.15 mm/s, QS = 2.94 mm/s; pyroxene IS = 1.12 mm/s, QS = 2.10 mm/s; Fe<sup>+3</sup>: IS = 0.52 mm/s, QS = 0.65 mm/s (figure adapted from Gałązka-Friedman et al. 2001).

i szóstą linią sekstetu. Ten parametr też można zmierzyć przy pomocy linijki. Jego wielkość nie jest jednak podawana w mm/s. Ze względów czysto tradycyjnych przelicza się ją na wielkości charakteryzujące pole magnetyczne (parametr B). W starszych pracach naukowych ta wielkość podawana jest w kilooerstedach (kOe), a w nowych pracach podawana jest w teslach (T). Sposób przeliczania odległości między liniami sekstetu (ta odległość podawana jest w mm/s!) na jednostki związane z polem magnetycznym omówimy korzystając z widma kalibracyjnego. W spektrometrze mössbauerowskim istnieje możliwość wybierania zakresu prędkości z jaką porusza się źródło promieniotwórcze. Przed każdą zmianą zakresu należy spektrometr wykalibrować dokonując pomiaru próbki o znanych parametrach mössbauerowskich. Obecnie używa się do tego cienkiej folii żelaznej (-Fe). Na rycinie 6 przedstawione jest widmo kalibracyjne.

W spektroskopii mössbauerowskiej naprawdę skomplikowane są tylko te dosyć egzotyczne wymiary. *Tradition!* Jak śpiewał skrzypek na dachu. Cała reszta jest banalnie prosta.

Na podstawie tych przykładów można dojść do wniosku, że do identyfikacji minerałów obecnych w badanej próbce meteorytu konieczne jest wyznaczenie dwóch parametrów (IS i QS) dla związków paramagnetycznych i trzech parametrów dla związków uporządkowanych magnetycznie (IS, QS i B). Jest to oczywiście trochę uproszczony opis sytuacji. Po pierwsze, w badanej próbce musi być odpowiednio duża masa określonego minerału, aby jego podwidmo było zauważalne w widmie całej próbki. Szacuje się, że masa żelaza w szukanym mineralu powinna przewyższać 5 mikrogramów w badanej próbce, której całkowita



**Ryc. 6.** Widmo mössbauerowskie folii  $-Fe$ . Odległość między pierwszą i szóstą linią widma kalibracyjnego wynosi 10,62 mm/s. Wielkość natężenia nadsubtelnego pola magnetycznego dla żelaza alfa wynosi 33,5 T (tę wartość znamy z niezależnych pomiarów), czyli współczynnik kalibracyjny wynosi 1 mm/s = 3,15 T.

**Fig. 6.** The Mössbauer spectrum of  $-Fe$  foil. The distance between first and sixth line of the calibration spectrum is 10.62 mm/s. The value of the hyperfine magnetic field for  $-Fe$  is 33.5 T, therefore the calibration coefficient is 1 mm/s = 3.15 T.

masa nie powinna przekraczać 100 mg. Nie może być ona jednak zbyt gruba (próbki umieszcza się w holderkach), gdyż powoduje to obniżenie wydajności rejestracji. Po wtóre, QS dla sekstetów ma nieco inną definicję. Po trzecie, wyznaczanie parametrów mössbauerowskich przy pomocy ołówka i linijki prowadzi do bardzo przybliżonych wartości. Naprawdę do wyznaczania tych parametrów używa się dosyć skomplikowanych programów. Ale niektóre programy również niezbyt precyzyjnie wyznaczają parametry troilitu.

### 3.2. Dlaczego troilit jest taki trudny?

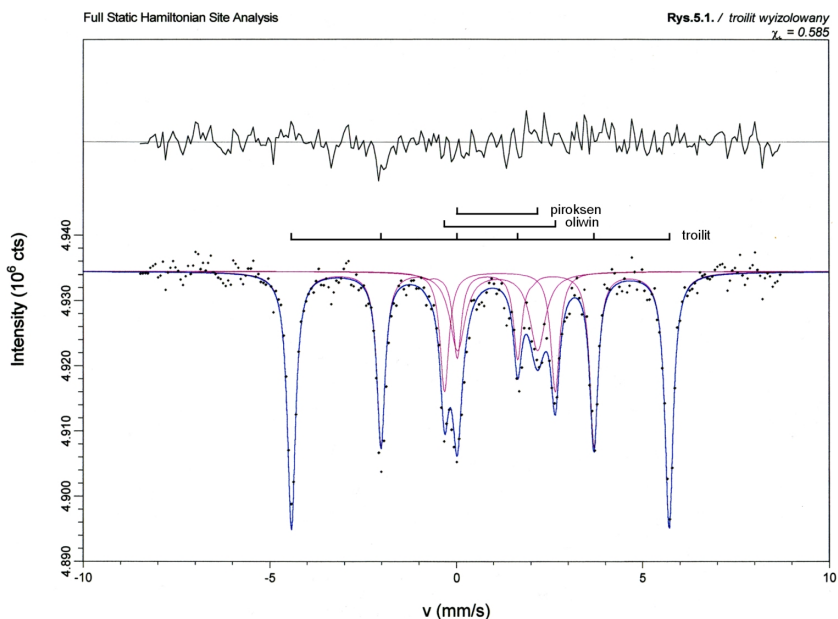
Meteoryt Baszkówka był pierwszym meteoritem, który badaliśmy w naszej grupie. Przez jakiś czas nie mieliśmy dostępu do spektrometru mössbauerowskiego i dlatego pomiary były wykonywane we współpracy z Racah Institute of Physics w Jerozolimie. Opracowania pomiarów były robione w Warszawie. I to właśnie opracowanie widma troilitu sprawiło mi [Jolanta Gałązka-Friedman] największe trudności. Po wielu próbach znalezienia najlepszych parametrów, wszystkie wyniki nagle zmieniały swoje wartości. Przegląd danych literaturowych potwierdził moje wątpliwości, inni badacze otrzymywali również bardzo różne wartości parametrów mössbauerowskich dla troilitu (Gałązka-Friedman i in. 2001). Miałam wówczas zbyt małe doświadczenie, aby rozwiązać tę zagadkę. Poprosiłam współpracowników z Jerozolimy o pomoc. Wyjaśnienie dotarło do nas bardzo szybko. Troilit jest dosyć nietypowym minerałem. Aby opisać poprawnie jego budowę krystalograficzną należy wprowadzić dodatkowy parametr – tak zwany kąt theta. Jest to kąt między kierunkiem pola magnetycznego a główną osią gradientu pola

elektrycznego, jakie otaczają jądro żelaza w troilicie. Jest to tak nietypowa sytuacja, że większość programów dopasowujących widma mössbauerowskie nie posiadała takiej opcji. Na szczęście w laboratorium mössbauerowskim w Jeruzolimie napisano przed laty taki program i problem wyznaczania wszystkich parametrów troilitu został rozwiązany.

Kłopoty z opracowaniem widma troilitu były jednak bardzo inspirujące. Badając własności kąta theta w troilicie dotarliśmy do pracy, w której pokazano, że wartość kąta theta silnie zależy od różnej liczby wakansów, różnego poziomu domieszek, oraz tempa schładzania (Kruse 1988), czyli warunków w jakich krystalizowało dane ciało. Wydawało nam się, że wartości kąta theta mogą być parametrem identyfikującym ciało macierzyste meteorytów. My postanowiliśmy zweryfikować tę hipotezę wyznaczając kąt theta zarówno dla meteorytu Baszkówka jak i dla meteorytu Mt. Tazerzait. Pomiary wykonano na próbkach wyizolowanego troilitu zarówno z Baszkówki jak i z Mt Tazerzait. Widmo mössbauerowskie wyizolowanego troilitu z Baszkówki przedstawione jest na rycinie 7, a widmo mössbauerowskie troilitu wyizolowanego z Mt. Tazerzait przedstawione jest na rycinie 8.

Wyznaczenie kąta theta na podstawie tych widm dało prawie identyczne wyniki:

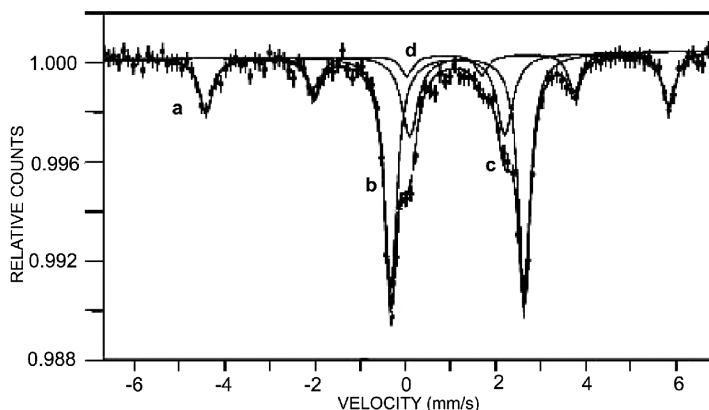
Dla Baszkówki  $61,4 \pm 0,1^\circ$ , a dla Mt. Tazerzait  $61,3 \pm 1,0^\circ$ . Nasza radość z tego wyniku trwała zaledwie kilka lat.



**Ryc. 7.** Widmo mössbauerowskie troilitu (nad wykresem zaznaczono symbolicznie położenie maksimum sekstetu związanego z troilitem) wyizolowanego z meteorytu Baszkówka. Wartość  $B=32,02$  T (rysunek zaadaptowany z pracy Gałązka-Friedman i in. 2000).

**Fig. 7.** The Mössbauer spectrum of troilite isolated from Baszkówka meteorite.  $B$  value 32.02 T (figure adapted from Gałązka-Friedman et al. 2000).





**Ryc. 8.** Widmo mössbauerowskie troilitu wyizolowanego z meteorytu Mt. Tazerzait (rysunek zaadoptowany z pracy Gałązka-Friedman i in. 2001).

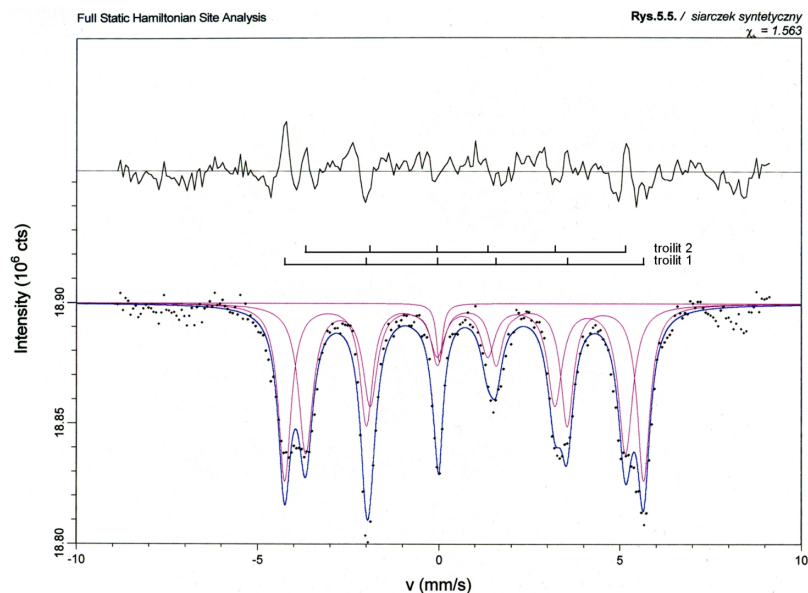
**Fig. 8.** The Mössbauer spectrum of Mt. Tazerzait meteorite (figure adapted from Gałązka-Friedman et al. 2001).

### 3.3. Które wartości kąta theta w troilicie mają sens fizyczny?

Prace nad zgłębianiem problemów związanych z nietypową budową troilitu trwały nadal. Zgodnie z powiedzeniem „*cudze chwalicie, swojego nie znacie*” odkryliśmy kolejne prace na temat kąta theta. Były to dwie prace polskich fizyków pracujących w Świerku: Dąbrowskiego, Piekoszewskiego i Suwalskiego, opublikowane w *Nuclear Instruments and Method* w roku 1971 i 1972 (Dąbrowski i in. 1971; Dąbrowski i in. 1972). Wykazano w nich, że poprawne obliczanie kąta theta prowadzi do dwóch różnych rozwiązań (tak jak w przypadku równania kwadratowego). Tylko jedno z tych rozwiązań ma sens fizyczny. Rozwiązanie tej zagadki mogą dostarczyć dodatkowe pomiary przeprowadzone przy pomocy rozpraszania neutronów na idealnie wyizolowanym troilicie. Problem zastosowania parametrów troilitu do identyfikowania ciała macierzystego meteorytów staraliśmy się rozwiązać pracując w zespole polsko-brytyjskim (Jolanta Gałązka-Friedman, Michał Urbański, Sue Forder, Phil Bland) w ramach grantu British Council. Wyniki tych działań były zaprezentowane na konferencji mössbauerowskiej ICAME 2001 w Oxfordzie (Forder i in. 2002). Nie dały one jednoznacznej odpowiedzi, czy kąt theta w troilicie może być parametrem identyfikującym ciało macierzyste meteorytu.

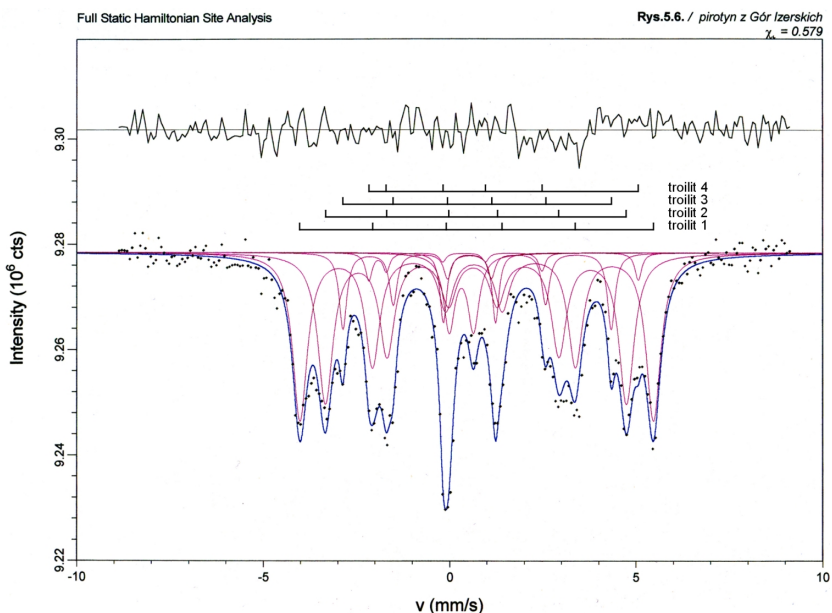
### 3.4. Czym różni się troilit meteorytowy od troilitów zsyntetyzowanych w laboratorium i odkrytych w Górach Izerskich

Patrząc na widma mössbauerowskie troilitu wyizolowanego z Meteorytu Baszkówka i meteorytu Mt. Tazerzait (ryc. 7 i 8) nie mamy wątpliwości, że przedstawiają one jeden sekstet (z niewielkimi domieszkami krzemianów – bo trudno o idealną izolację). Na rycinie 9 przedstawione jest widmo mössbauerowskie troilitu zsyntetyzowanego w laboratorium, a na rycinie 10 widmo mössbauerowskie troilitu



**Ryc. 9.** Widmo mössbauerowskie troilitu zsyntetyzowanego w laboratorium. Wartości  $B_1 = 30,3$  T i  $B_2 = 27,5$  T (rysunek zaadaptowany z pracy Gałązka-Friedman i in. 2000).

**Fig. 9.** The Mössbauer spectrum of the troilite synthesized in lab. The value of  $B_1 = 31.29$  T,  $B_2 = 27.88$  T (figure adapted from Gałązka-Friedman et al. 2000).



**Ryc. 10.** Widmo mössbauerowskie troilitu wyizolowanego ze skał pochodzących z Gór Izerskich. Wartości B:  $B_1 = 26,6$  T,  $B_2 = 29,5$  T,  $B_3 = 25,1$  T i  $B_4 = 22,3$  T (rysunek zaadaptowany z pracy Gałązka-Friedman i in. 2000).

**Fig. 10.** The Mössbauer spectrum of the troilite isolated from the rocks of Jizera Mountains. Values of B:  $B_1 = 26.6$  T,  $B_2 = 29.5$  T,  $B_3 = 25.1$  T, and  $B_4 = 22.3$  T (figure adapted from Gałązka-Friedman et al. 2000).

znalezonego w Górach Izerskich. Jakie różnice między tymi widmami łatwo zaobserwować?

Widmo mössbauerowskie troilitu zsyntetyzowanego w laboratorium składa się z dwóch sekstetów nałożonych na siebie. Dochodzimy do takiego wniosku patrząc na pierwszą i szóstą linię tego widma. Wyraźnie na nich widać rozdzielanie tych linii na dwa człony. Pozostałe linie mają znacznie większą szerokość niż linie troilitu meteorytowego. To również świadczy o nałożeniu się dwóch linii. Komputerowe dopasowanie linii teoretycznych do punktów doświadczalnych prowadzi do wniosku, że te dwa sekstety mają różne wartości wewnętrznego pola magnetycznego (27,5 T oraz 30,3 T) oraz różne wartości kąta theta (38,7° oraz 57,7°).

Z kolei patrząc na widmo mössbauerowskie troilitu wyizolowanego ze skał pochodzących z Gór Izerskich możemy zgadywać, że przedstawia ono widmo składające się z trzech sekstetów nałożonych na siebie. Komputerowe dopasowanie linii teoretycznych do punktów doświadczalnych nie potwierdza tego przypuszczenia.

Poprawne dopasowanie linii teoretycznych wskazuje na obecność czterech sekstetów o następujących wartościach wewnętrznego pola magnetycznego i kąta theta, odpowiednio: 26,6 T i 53,3°; 29,5 T i 47,2°; 25,1 T i 45,4°; 22,3 T i 36,7°. Z powyższego krótkiego przeglądu widm mössbauerowskich różnych siarczków żelaza można wyciągnąć wniosek, że tylko warunki kosmiczne umożliwiają powstanie idealnej struktury FeS, jaką jest troilit meteorytowy.

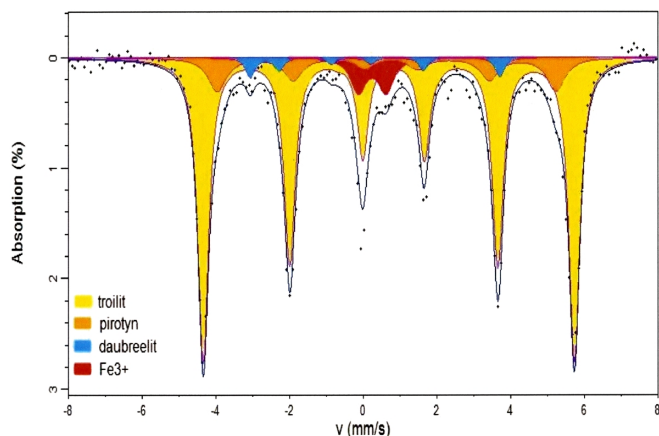
### 3.5. Przedostatnia tajemnica Baszkówki

Jeśli popatrzymy bardzo uważnie na widma mössbauerowskie wyizolowanego oliwinu i wyizolowanych krzemianów (ryc. 4 i 5) zauważymy mały dublet, który ma znacznie mniejszą wartość QS. Jest to sygnał od żelaza trójwartościowego. Zazwyczaj takie dublety, obecne w widmie mössbauerowskim małego fragmentu meteorytu, interpretowane są jako wynik ziemskiego wietrzenia meteorytu. Znakomita większość badaczy uważa, że w pierwszej kolejności utlenianiu ulega faza metaliczna (kamacyt). Tu jednak mamy próbkę całkowicie odizolowaną od fazy metalicznej. Czy słuszne było przypuszczenie, że ten mały dublet jest wynikiem wietrzenia, które miało miejsce jeszcze w Kosmosie?

## 4. Nowe fazy mineralogiczne w meteorycie Morasko zidentyfikowane przy pomocy spektroskopii mössbauerowskiej

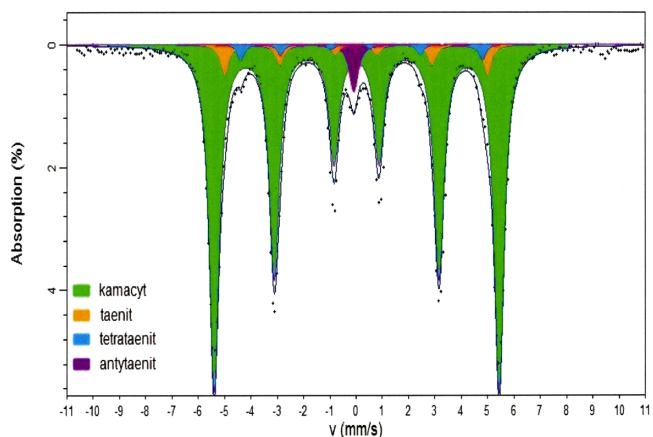
Jak już wspominaliśmy, spektroskopia mössbauerowska oparta na izotopie żelaza 57 może zidentyfikować wszystkie związki zawierające żelazo, pod jednym wszelako warunkiem. Masa takiego związku musi zawierać co najmniej 5 mikrogramów żelaza, gdyż poniżej tej wartości nie będzie ono rejestrowane w widmie. W naturalnej próbce meteorytu mogą znajdować się rzadko występujące substancje, które nie spełniają tego warunku. Wówczas jedynym rozwiązaniem jest badanie próbek wyizolowanych minerałów, którym towarzyszą te rzadko występujące substancje. W roku 2007 przedstawialiśmy na konferencji mössbauerowskiej

w Kanpur pracę p.t. „*New mineralogical phases identified by Mössbauer measurements in Morasko meteorite*” (Wojnarowska i in. 2008), której pomysłodawcą był Łukasz Karwowski. Pomysł miał następujący: wyizolował on z dużej objętości meteorytu Morasko trzy próbki zawierające głównie troilit (próbka A), kamacyt (próbka B) i taenit (próbka C) i poprosił, aby sprawdzić, czy w tak izolowanych próbkach można zidentyfikować jeszcze jakieś inne fazy mineralne. Intuicja go nie zawiodła! W każdej z tych próbek znaleźliśmy podwidma dotąd nie obserwowanych w meteorycie Morasko faz mineralnych. Popatrzcie sami na widma mössbauerowskie próbki A (ryc. 11), próbki B (ryc. 12) i próbki C (ryc. 13). W próbce A (izolowany był troilit) zaobserwowano również sygnał od



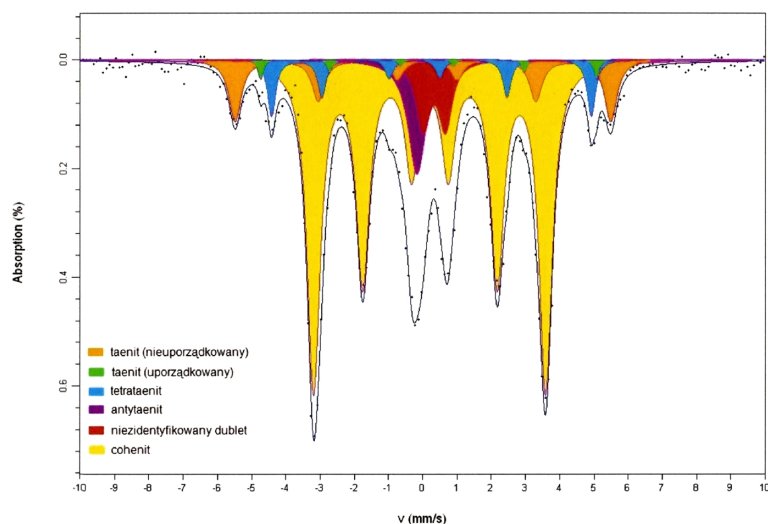
**Ryc. 11.** Widmo mössbauerowskie próbki A (wyizolowana faza siarczkowa) (rysunek zaadaptowany z pracy Wojnarowskiej i in. 2008).

**Fig. 11.** The Mössbauer spectrum of sample A (isolated sulfide phase) (figure adapted from Wojnarowska et al. 2008).



**Ryc. 12.** Widmo mössbauerowskie próbki B (wyizolowana faza kamacytu) (rysunek zaadaptowany z pracy Wojnarowskiej i in. 2008).

**Fig. 12.** The Mössbauer spectrum of sample B, i.e. isolated kamacite phase (figure adapted from Wojnarowska et al. 2008).



**Ryc. 13.** Widmo mössbauerowskie próbki C (wyizolowana faza taenitu) (rysunek zaadaptowany z pracy Wojnarowskiej i in. 2008).

**Fig. 13.** The Mössbauer spectrum of sample C (isolated taenite) (figure adapted from Wojnarowska et al. 2008).

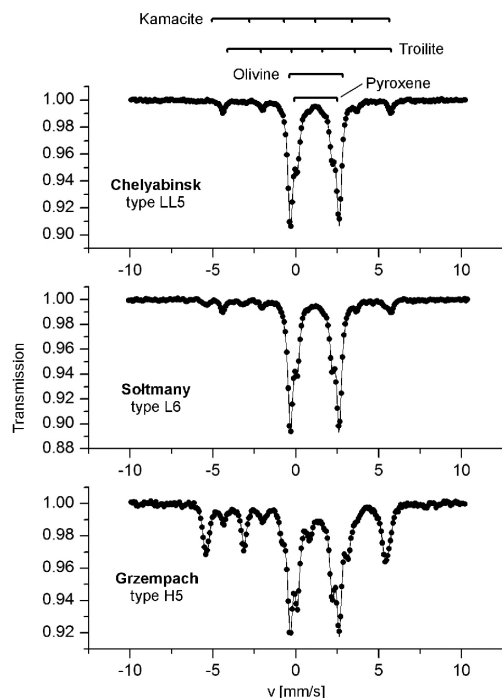
pirotynu, daubrélitu i żelaza trójwartościowego. W próbce B (izolowany był kamacyt) zaobserwowano również sygnał od taenitu, tetrataenitu i antytaenitu. W próbce C (izolowany był taenit) zaobserwowano również sygnał od taenitu uporządkowanego, taenitu nieuporządkowanego, tetrataenitu, antytaenitu i cohenitu.

## 5. Spektroskopia mössbauerowska – użyteczna metoda klasyfikowania meteorytów?

Po bardzo wnikliwych badaniach mössbauerowskich meteorytu Morasko, które zostały zasugerowane przez Łukasza Karwowskiego, nasze zainteresowanie zaczęły coraz bardziej przyciągać chondryty zwyczajne. Widzieliśmy wyraźne różnice w widmach mössbauerowskich zrównoważonych chondrytów zwyczajnych grup H, L i LL, ale nie potrafiliśmy tych różnic opisać prostym matematycznym wzorem. Problem ten pomoże nam zrozumieć rycina 14, która przedstawia widma mössbauerowskie meteorytu Chelyabinsk (typu LL5), meteorytu Sołtmany (typu L6) oraz meteorytu Grzempach (typu H5). Tak jak w widmie mössbauerowskim meteorytu Baszkówka, na prezentowanych na rycinie 14 widmach można łatwo zaobserwować 4 podwidma pochodzące od oliwinu (dublet), piroksenu (dublet), kamacytu (sekstet) i troilitu (sekstet).

Omawiając różnice między widmami mössbauerowskimi meteorytów Chelyabinsk, Sołtmany i Grzempach należy pamiętać o bardzo ważnej własności widm mössbauerowskich: powierzchnia spektralna (ang. *spectral area*) pod poszczególnymi podwidmami jest proporcjonalna do liczby atomów żelaza zawartych w rozważanej fazie mineralnej. W takim stwierdzeniu jest zawarte założenie, że



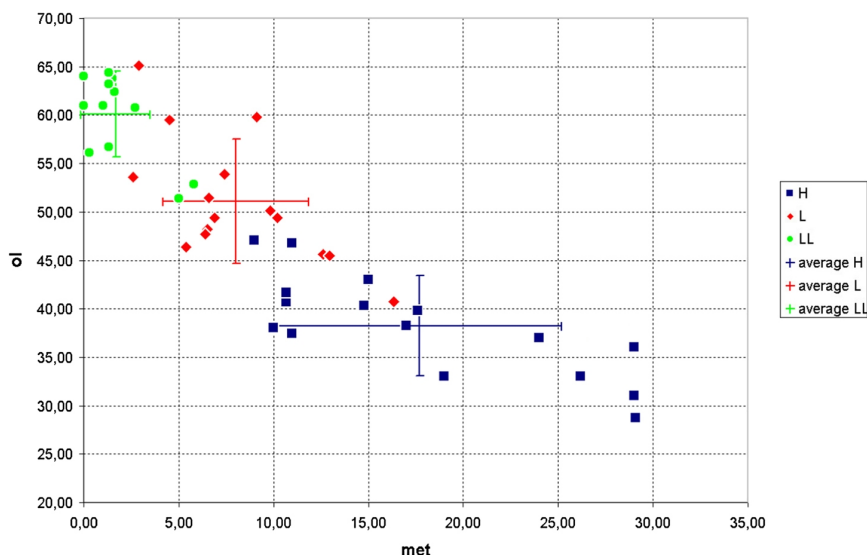


Ryc. 14. Widma mössbauerowskie meteorytów: Chelyabinsk, Soltmany i Grzempach (rysunek zaadaptowany z pracy Gałązka-Friedman i in. 2017).

Fig. 14. The Mössbauer spectra of meteorites: Chelyabinsk, Soltmany and Grzempach (figure adapted from Gałązka-Friedman et al. 2017).

prawdopodobieństwo zaobserwowania efektu Mössbauera dla atomów żelaza zawartych w różnych fazach mineralnych jest takie samo. Założenie to, w rozpatrywanym przez nas przypadku jest spełnione. Analiza widm trzech typowych przedstawicieli chondrytów zwyczajnych grupy LL, H i L (pokazanych na rycinie 14) prowadzi do wniosku, że najbardziej charakterystyczną cechą tych widm jest wzrastająca powierzchnia pod podwidmem kamacytu. Wydawało nam się, że istnieje też jakiś związek między rosnącą powierzchnią podwidma kamacytu a malejącą powierzchnią podwidma oliwinu. Sprawdziliśmy to na wykresie typu powierzchnia spektralna oliwinu (ol) versus powierzchnia spektralna kamacytu (met). Na rycinie 15, która przedstawia wyniki pomiarów procentowych wielkości powierzchni spektralnych (ol) i (met) 44 chondrytów zwyczajnych, rzeczywiście widać wyraźny związek między tymi wielkościami. Ale to było ciągle za mało, aby stworzyć metodę klasyfikacji chondrytów zwyczajnych na podstawie pomiarów mössbauerowskich.

Niemniej jednak na tym etapie naszej pracy zrozumieliśmy, że metoda klasyfikacji zrównoważonych chondrytów zwyczajnych na podstawie widm mössbauerowskich powinna uwzględniać wszystkie cztery powierzchnie spektralne chondrytu zwyczajnego, związane z oliwinami (ol), piroksenami (pyr), kamacytem, a właściwie wszystkimi rodzajami stopów FeNi (met) oraz troilitem (tr). Powinna ona mieć również bardzo solidne podstawy statystyczne. I taką metodę stworzył Marek Woźniak. Została ona nazwana metodą 4M (od pierwszych liter słów angielskich: *meteorites-Mössbauer-multidimensional-Mahalanobis*). Ale więcej o metodzie 4M w następnym rozdziale.



**Ryc. 15.** Wykres zależności pomiędzy powierzchnią podwidma oliwiny i powierzchnią podwidma metalu dla 44 zmierzonych próbek meteorytów (39 spadków i 5 znaleźisk) (rysunek zaadaptowany z pracy Gałązka-Friedman i in. 2017).

**Fig. 15.** The plot of the dependence of olivine versus metallic phase for 44 measured samples of meteorites (39 from falls and 5 founds) (figure adapted from Gałązka-Friedman et al. 2017).

## 6. Metoda 4M – obiektywna metoda klasyfikowania zrównoważonych chondrytów zwyczajnych na podstawie ich widm mössbauerowskich

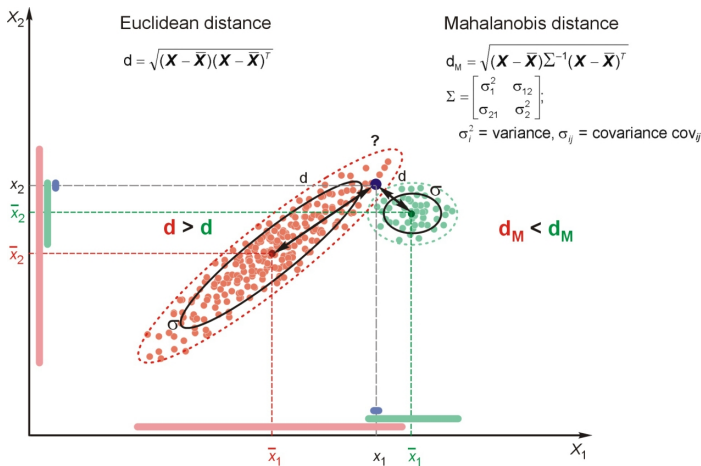
W roku 2019 opublikowaliśmy w MAPS-ie artykuł pod tytułem „*Application of Mössbauer spectroscopy, multidimensional discriminant analysis and Mahalanobis distance for classification of equilibrated ordinary chondrites*” (Woźniak i in. 2019), w którym została zasugerowana nowa, obiektywna metoda klasyfikowania chondrytów zwyczajnych w oparciu o znajomość wartości widm spektralnych 4 podstawowych faz mineralnych występujących w chondrytach zwyczajnych grup H, L i LL. Wielkość tych widm spektralnych zależy od koncentracji żelaza obecnego w oliwinach (ol), piroksenach (pyr), fazie metalicznej (met) i troilicie (tr). Idea tej metody polega na porównaniu parametrów ol, pyr, met i tr klasyfikowanego meteorytu z analogicznymi parametrami opisującymi meteoryty z bazy danych. W pracy opublikowanej w MAPS-ie baza składała się z 59 widm mössbauerowskich chondrytów zwyczajnych, zmierzonych w naszym laboratorium lub zaczerpniętych z literatury. Są to 22 meteoryty grupy H, 20 grupy L i 17 grupy LL. W tabeli 1 podane są wartości średnie i niepewności pomiaru parametrów ol, pyr, met i tr meteorytów stanowiących bazę.

Najważniejszymi elementami procesu klasyfikacji jest oszacowanie, jak bardzo odległe są parametry badanego meteorytu od średnich wartości meteorytów występujących w bazie. Do oszacowania tego dystansu używamy odległości Mahalanobisa, której definicja wyjaśniona jest na rycinie 16.

**Tabela 1** Wartości średnie (MV) czterech parametrów (ol, pyr, met, tr) i ich wariancje populacyjne (PV) dla trzech grup chondrytów zwyczajnych ([%]; n – liczba próbek) (tabela zaadaptowana z pracy Gałązka-Friedman i in. 2021).

**Table 1.** Mean values (MV) of four parameters (ol, pyr, met, tr) and their population variances (PV) in three groups ordinary chondrites ([%]; n – number of samples) (table adapted from Gałązka-Friedman et al. 2021).

Grupa	n	MV(ol)	PV(ol)	MV(pyr)	PV(pyr)	MV(met)	PV(met)	MV(tr)	PV(tr)
H	22	39,2	5,1	24,3	4,0	17,3	7,1	16,5	2,6
L	20	51,3	5,7	22,0	2,5	8,4	3,5	15,7	3,5
LL	17	61,7	4,1	24,2	3,5	1,2	1,7	10,6	3,5



**Ryc. 16.** Graficzna ilustracja odległości euklidesowej i Mahalanobisa oraz ich różnicy.

**Fig. 16.** Graphic illustration of the Euclidean and Mahalanobis distance and their difference.

Znając odległość Mahalanobisa można policzyć poziom podobieństwa badanej próby do grupy H, L lub LL. Poziom podobieństwa definiowany jest w sposób następujący:

$$P(y \mid d_M; s_{aver.}) = \frac{1}{s_{aver.} \sqrt{2}} e^{-\frac{y^2}{2 s_{aver.}^2}} dy,$$

a stąd:

$$S_{clast} (\text{poziom podobieństwa do klastra } [\%]) = (1 - 2 P(y \mid d_M, s_{aver.})) 100\%,$$

gdzie:  $d_M$  – odległość Mahalanobisa badanej próbki od konkretnego klastra,  $s_{aver.}$  – „średnia wariancja” wielowymiarowego klastra.

Przykłady takiej klasyfikacji zamieściliśmy w pracy pod tytułem „*4M method – new application of Mössbauer spectroscopy to classification of meteorites. How it works?*” opublikowanej w *Hyperfine Interactions* w roku 2021 (Gałązka-Friedman i in. 2021)

Prace nad próbami zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej do klasyfikowania meteorytów rozpoczęli Herr i Skerra (Herr i in. 1969) już kilka lat po odkryciu zjawiska bezdrutowej emisji i absorpcji promieniowania gamma.

**Tabela 2.** Procenty powierzchni podwładów [%] związane z oliwinami (ol), piroksenami (pyr), fazami metalicznymi (met) i troilitem (tr) dla trzech chondrytów zwyczajnych: Buzzard Coulee, Mreira, Mahbas Arrahid (tabela zaczerpnięta z pracy Gałązka-Friedman i in. 2019).

**Table 2.** The percentages of Mössbauer spectral areas [%] associated with olivines (ol), pyroxenes (pyr), metallic phases (met) and troilite (tr) obtained in three ordinary chondrites: Buzzard Coulee, Mreira, Mahbas Arrahid (table adapted from Gałązka-Friedman et al. 2019).

Meteoryt	ol	pyr	met	tr
Buzzard Coulee	34,4	18,3	27,6	16,6
Mreira	52,2	21,9	6,9	16,7
Mahbas Arrahid	63,6	23,8	2,1	10,5

**Tabela 3.** Wartości odległości Mahalanobisa i poziomu podobieństwa otrzymane dla trzech przykładowych chondrytów zwyczajnych wybranych do klasyfikacji metodą 4M (tabela zaczerpnięta z pracy Gałązka-Friedman i in. 2019).

**Table 3.** Values of Mahalanobis distance and level of similarity obtained for three ordinary chondrites chosen for classification with the use of 4M method (table adapted from Gałązka-Friedman et al. 2019).

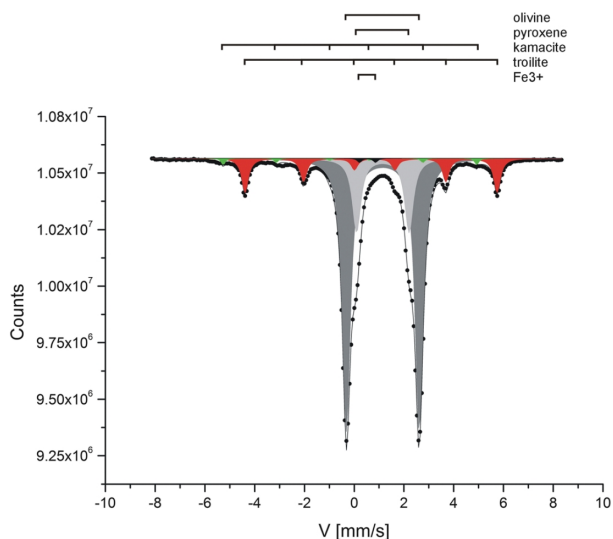
Meteoryt		Odelgłość Mahalanobisa	Poziom podobieństwa
Buzzard Coulee	typ H	1,87	54,2%
	typ L	6,37	0,8%
	typ LL	17,45	0,0%
Mreira	typ H	3,17	30,0%
	typ L	0,62	79,3%
	typ LL	3,1	6,9%
Mahbas Arrahid	typ H	6,23	4,2%
	typ L	2,31	33,1%
	typ LL	1,76	42,4%

Kontynuowali je Verma i Ostrach (omówienie ich publikacji znajduje się w pracy Gałązka-Friedman i in. 2017) stosując do podziału meteorytów wykresy typu 2D związane z procentowością mossbauerowskich powierzchni spektralnych. Były to jednak metody subiektywne. Pełen opis problemu można znaleźć w artykule „Application of Mössbauer spectroscopy for classification of ordinary chondrites – different database and different methods” (Gałązka-Friedman i in. 2019).

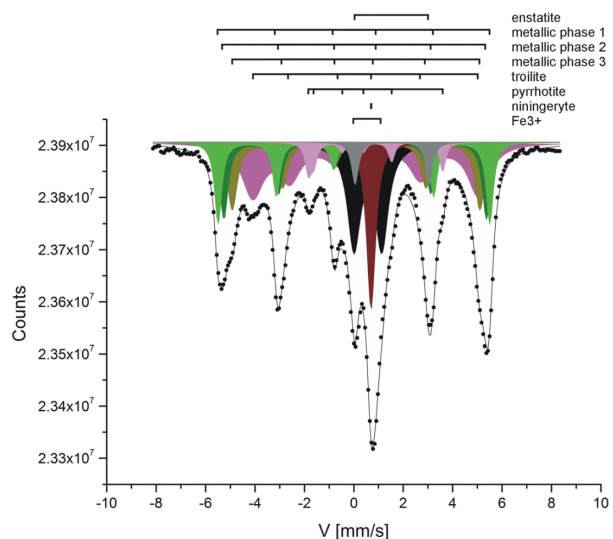
## 7. Spektroskopia mössbauerowska jako metoda odróżniania prawdziwych meteorytów od niesklasyfikowanych próbek meteorytopodobnych

Tytuł tego paragrafu w pełni pokrywa się z tytułem pracy doktorskiej pani Patrycji Bogusz. Część materiału została również opublikowana w artykule zatytułowanym „Mössbauer spectroscopy as a useful method for distinguishing between real and false meteorites” (Bogusz i in. 2019). Z tego artykułu warto zacytować dwa interesujące widma meteorytu Leoncin (ryc. 17) i achondrytu enstatytowego NWA 13266 (ryc. 18).

Należy zaznaczyć, że oba meteoryty zostały poprawnie zidentyfikowane jeszcze przed oficjalną klasyfikacją.



**Ryc. 17.** Widmo mössbauerowskie meteorytu Leoncin (zaadaptowane z pracy Bogusz i in. 2019).  
**Fig. 17.** The Mössbauer spectrum of Leoncin meteorite (adapted from Bogusz et al. 2019).



**Ryc. 18.** Widmo mössbauerowskie achondrytu enstatytowego NWA 13266 (zaadaptowane z pracy Bogusz i in. 2019).  
**Fig. 18.** The Mössbauer spectrum of enstatite achondrite NWA 13266 (adapted from Bogusz et al. 2019).

## 8. Nie tylko w Warszawie, nie tylko w Polsce

Pomysł wysłania spektrometru mössbauerowskiego na powierzchnię Marsa zakończył się wielkim sukcesem i ośmielił różne laboratoria do snucia rozważań na temat wysłania podobnie skonstruowanego spektrometru na kometę lub którąś z asteroid. Włączyliśmy się do tych na razie niepewnych jeszcze projektów



z pomysłem zastosowania w przestrzeni kosmicznej metody 4M. W celu sprawdzenia jej niezawodności nawiązaliśmy współpracę z kilkoma laboratoriami w Polsce i Czechach. Trzy zanonimizowane próbki chondrytów zwyczajnych zostały posłane do 4 laboratoriów mössbauerowskich w celu wykonania pomiarów i określenia typu meteorytu przy użyciu metody 4M. Nie zostały zasugerowane żadne specyficzne warunki pomiarowe ani sposób fitowania widm mössbauerowskich. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej, ponieważ baza danych metody 4M powstała w całości w oparciu o pomiary w temperaturze pokojowej. Wszystkie dane na temat warunków pomiarowych i sposobu fitowania są zawarte w pracy (Gałązka-Friedman i in. 2022). Laboratorium mössbauerowskie Uniwersytetu Pałackiego w Ołomuńcu było piątym laboratorium, które brało udział w tym eksperymencie. To laboratorium otrzymało wyniki pomiarów z warszawskiego laboratorium mössbauerowskiego i dokonało klasyfikacji próbek chondrytów zwyczajnych na podstawie metody 4M w oparciu o własne wyniki fitowania. Wyniki otrzymanych procentowości mössbauerowskich widm spektralnych podstawowych faz mineralnych: oliwinów (ol), piroksenów (pyr), stopów FeNi (met), troilitu (tr), trójwartościowego żelaza paramagnetycznego (Fe<sup>3+</sup>) i wyniki klasyfikacji przy pomocy metody 4M podane są w tabeli 4 (Gałązka-Friedman i in. 2022).

Próbka A była pobrana z meteorytu Tamdakht (grupa H), próbka B z meteorytu Leoncin (grupa LL), a próbka C z meteorytu Campos Sales (grupa L). Analiza przedstawionych wyników wskazuje, że klasyfikacja próbki A (chondryt zwyczajny H) i próbki B (chondryt zwyczajny LL) jest zgodna z klasyfikacją wykonaną metodą pomiaru zawartości Fa w oliwinie i Fs w niskowapniowym piroksenie. W przypadku próbki C (chondryt zwyczajny L) cztery klasyfikacje są zgodne z klasyfikacją klasyczną, natomiast w pozostałych czterech klasyfikacjach otrzymano następujące wyniki grup chondrytów zwyczajnych: H/L, H, H, H. Analiza przeprowadzonych eksperymentów prowadzi do wniosku, że największe różnice występują w oszacowaniu procentowości fazy Fe<sup>3+</sup>. Należy również zauważyć, że wyniki dopasowania 7 były wyraźnie statystycznie obciążone wynikami dopasowania 6 i nieprawidłową klasyfikacją fazy zawierającej Fe<sup>3+</sup>.

## 9. A co z Kuźnicą?

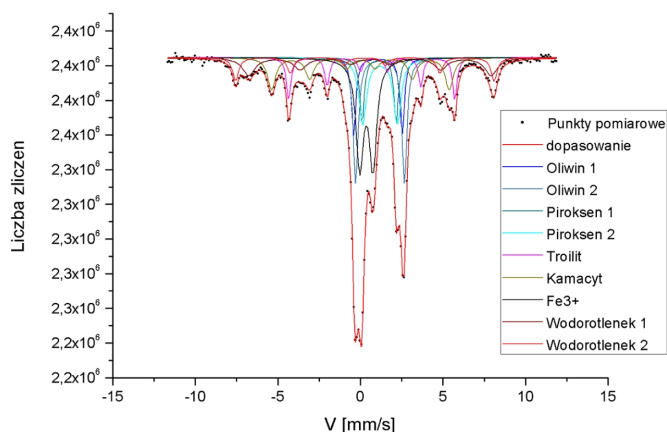
Metoda 4M ma poważne ograniczenie polegające na tym, że została opracowana tylko dla chondrytów zwyczajnych o niewielkim stopniu zwietrzenia. Baza metody 4M składa się z widm mössbauerowskich, w których procentowość widma spektralnego Fe<sup>3+</sup> nie przekracza 7%. Na rycinie 19 (rys. 2 z pracy Jakubowska i in. 2021) przedstawione jest widmo mössbauerowskie meteorytu Kuźnica, który został sklasyfikowany jako chondryt zwyczajny typu H5 o bardzo dużym stopniu zwietrzenia. Wniosek ten wyciągamy na podstawie obecności sekstetów, w których wielkość wewnętrznego pola magnetycznego WYNOŚI ponad 40 T (oszacowanie na podstawie odległości między pierwszą i ostatnią linią sekstetów).

**Tabela 4.** Udziały procentowe obszarów spektralnych Mössbauera A [%] oliwiny, piroksenu, troilitu i fazy metalicznej próbek A, B i C oraz grupa chemiczna otrzymane metodą 4M (zaadaptowane z pracy Gałązka-Friedman i in. 2022).

**Table 4.** The percentages of Mössbauer spectral areas A (%) of the olivine, pyroxene, troilite and metallic phase of the samples A, B and C with chondrite group determined by the 4M method (adopted from Gałązka-Friedman et al. 2022).

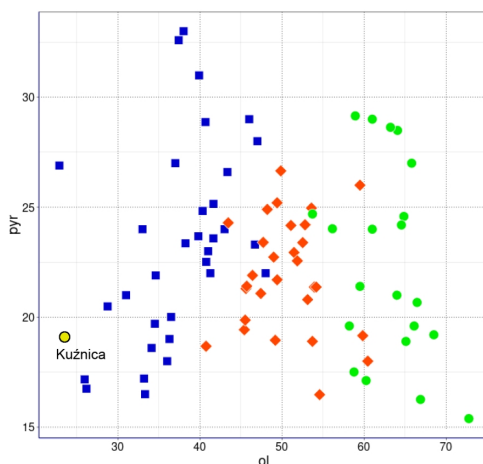
	Obszary widmowe faz mineralnych [%]					Grupa określona metodą 4M
	oliwin	piroksen	faza metaliczna	troilit	Fe3+	
<b>próbka A</b>						
Lab I fit 1	24,6	16,9	41,7	12,8	4,1	<b>H</b>
Lab II fit 2	26,2	15,6	40,3	15,1	2,7	<b>H</b>
Lab III fit 4	29,1	14,3	41,2	12,0	3,5	<b>H</b>
Lab III fit 5	27,7	15,7	39,9	13,1	3,6	<b>H</b>
Lab IV fit 6	24,5	15,8	40,2	13,5	6,0	<b>H</b>
Lab IV fit 7	25,2	15,3	40,0	13,2	6,3	<b>H</b>
Lab V fit 8	27	14	41	13	5	<b>H</b>
<b>próbka B</b>						
Lab I fit 1	66,5	17,7	–	14,6	1,2	<b>LL</b>
Lab II fit 2	65,5	18,1	1,4	14,0	1,0	<b>LL</b>
Lab II fit 3	60,9	20,8	2,0	15,0	1,3	<b>LL</b>
Lab III fit 4	68,3	17,3	–	14,0	0,4	<b>LL</b>
Lab III fit 5	67,2	17,7	–	14,3	0,7	<b>LL</b>
Lab IV fit 6	60,3	20,6	2,8	13,5	2,8	<b>LL</b>
Lab IV fit 7	61,4	20,3	2,8	13,3	2,7	<b>LL</b>
Lab V fit 8	66	20	–	14	–	<b>LL</b>
<b>próbka C</b>						
Lab I fit 1	45,3	19,3	13,3	17,4	6,5	<b>L</b>
Lab II fit 2	46,6	16,8	15,2	17,1	4,2	H/L
Lab II fit 3	43,3	18,6	15,1	18,4	4,5	<b>H</b>
Lab III fit 4	47,7	17,9	12,8	16,9	4,8	<b>L</b>
Lab III fit 5	46,3	18,8	14,1	16,5	4,4	<b>L</b>
Lab IV fit 6	38,8	21,3	15,2	17,6	7,1	<b>H</b>
Lab IV fit 7	39,1	21,0	15,7	16,7	7,6	<b>H</b>
Lab V fit 8	48	17	13	17	5	<b>L</b>

Widmo to wygląda zupełnie inaczej niż prezentowane dotąd przez nas widma mössbauerowskie chondrytów zwyczajnych. Oprócz znanych już nam podwidm związanych z oliwinem, piroksenem, fazą metaliczną i troilem, można zaobserwować widmo związków zawierających jony Fe<sup>3+</sup> (tlenki i wodorotlenki żelaza) o bardzo dużej procentowości spektralnej, wynoszącej aż 19,1% oraz podwidma dwóch wodorotlenków o procentowości 10,6% i 6,7%. Są to produkty silnego zwietrzania. Do tak zwietrzałego meteorytu nie możemy stosować metody 4M



**Ryc. 19.** Widmo mössbauerowskie próbki meteorytu Kuźnica (zaadaptowane z pracy Jakubowska i in. 2021).

**Fig. 19.** The Mössbauer spectrum of a sample from Kuźnica meteorite (adapted from Jakubowska et al. 2021).



**Ryc. 20** Wykres zawartości oliwinu (ol) i piroksenu (pyr) w chondrytach zwyczajnych zawartych w bazie metody 4M (Woźniak i in. 2019b) z zaznaczonym położeniem meteorytu Kuźnica (zaadaptowane z pracy Jakubowska i in. 2021).

**Fig. 20.** Plot of the values of Mössbauer spectral data (areas of pyroxene (pyr) versus olivine (ol)) in ordinary chondrites, included in the 4M method base, with the position corresponding to meteorite Kuźnica (adapted from Jakubowska et al. 2021).

w obecnym stanie jej sformułowania. Ale popatrzmy na rysunek 20, który przedstawia wykres procentowości mössbauerowskich widm spektralnych oliwinów i piroksenów obecnych w naszej bazie metody 4M.

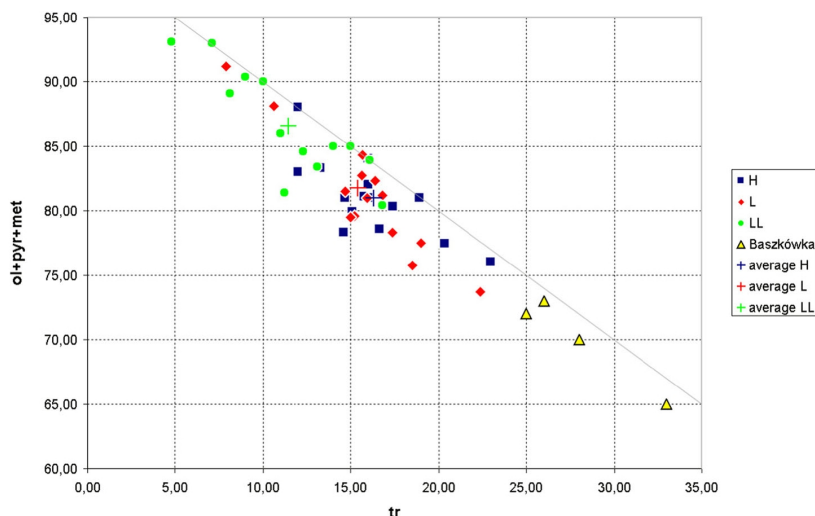
Na podstawie tego wykresu nie można mieć wątpliwości, że meteoryt Kuźnica jest chondrytem H! W wyniku procesu wietrzenia zmienia się ilość kamacytu i taenitu w meteorycie, natomiast zawartość Fa w oliwinie i Fs w piroksenie się nie zmienia, i dlatego można klasyfikować zwietrzały meteoryt poprzez pomiar składu oliwinu i piroksenu.

## 10. Pytania na razie bez odpowiedzi

Przez kilka lat bardzo ekscytował nas problem identyfikacji ciała macierzystego chondrytów zwyczajnych na podstawie wyznaczenia wartości kąta theta, który jest jednym z parametrów mössbauerowskich troilitu. Przypomnijmy, że troilit ma bardzo nietypową budowę krystalograficzną. Związane jest to z tym, że kierunek wewnętrznego pola magnetycznego w troilicie nie pokrywa się z główną osią gradientu pola elektrycznego. Kąt między tymi kierunkami został nazwany kątem theta i stwierdzono, że jego wartość zależy od liczby wakansów i domieszek, jakie można stwierdzić w troilicie (Kruse 1988). Na początku naszych badań wydawało nam się, że jest to bardzo silna zależność – tak silna, że uda nam się zidentyfikować chondryty zwyczajne pochodzące z tego samego klanu. Dodatkowym argumentem na słuszność takiej hipotezy była praca Andrzeja Pilskiego i Waltona (Pilski i in. 1998), w której autorzy wykazywali, że meteoryt Baszkówka i meteoryt Mt. Tazerzait mogą pochodzić z tego samego ciała macierzystego. A nasze pomiary mössbauerowskie podawały, że kąt theta w Baszkówce i Mt. Tazerzait bardzo niewiele się różni. A właściwie, biorąc pod uwagę niepewności pomiarowe, można powiedzieć, że są takie same. Niestety po kilku latach nieustannej euforii odkryliśmy, że kąt theta może mieć również inne wartości, niż te, które udało nam się wyznaczyć na początku naszych badań. Wszelako wydaje nam się, że pomysł z kątem theta nie musi być zupełnie zaprzepaszczone, ale wymagałby bardzo trudnych badań eksperymentalnych i dodatkowych dociekań teoretycznych.

Nierozwiązana jest również sprawa „dubleciku”, który pojawił nam się po raz pierwszy w próbce wyizolowanego oliwiny z meteorytu Baszkówka, a po raz kolejny w próbce wyizolowanych krzemianów. Nazywamy go tak czule dublecikiem, ponieważ jego powierzchnia spektralna jest niewielka. Nie przewyższa jednego procenta. Wartość przesunięcia izomerycznego i rozszczepienia kwadrupolowego w obu próbkach jest identyczna w granicach błędu eksperymentalnego ( $IS = 0,494$  mm/s oraz  $IS = 0,522$  mm/s, a  $QS = 0,706$  mm/s oraz  $QS = 0,654$  mm/s – błąd pomiarowy wynosi  $= 0,011$  mm/s). Z dublecikiem mamy dwa różne problemy. Po pierwsze różne laboratoria podają różne wartości parametrów mössbauerowskich IS i QS. A drugi problem związany jest z pochodzeniem tego podwidma. W pracy na temat Baszkówki opublikowanej w 2001 roku (Gałązka-Friedman i in. 2001) napisaliśmy, że to żelazo trójwartościowe ma pochodzenie kosmiczne. Inne laboratoria twierdzą jednak, że żelazo, które jest przyczyną powstawania takich „dublecików” – to efekt wietrzenia ziemskiego. Sprawa wymaga namysłu.

Na jeden z problemów związanych z Baszkówką wydaje nam się, że znaleźliśmy już odpowiedź. Jeszcze przed sformułowaniem metody 4M dręczył nas problem rozkładu żelaza między różne fazy mineralne występujące w chondrytach zwyczajnych. Porównywaliśmy wyniki otrzymane dla czterech różnych próbek Baszkówki (ryc. 3) z wynikami otrzymanymi dla innych meteorytów. Nic nam się nie zgadzało! No i wreszcie nastąpiło olśnienie. Bez wątplenia pomógł nam w tym wykres 3 z pracy (Gałązka-Friedman i in. 2017). We wszystkich czterech próbkach



**Ryc. 21.** Wykres sumy powierzchni widmowych 3 faz mineralogicznych (oliwin, piroksen, faza metaliczna) versus pole spektralne troilitu dla zrównoważonych chondrytów zwyczajnych H, L, LL oraz 4 próbki meteorytu Baszkówka sklasyfikowane, jak chondryt typu L (zaadoptowane z pracy Gałązka-Friedman i in. 2017).

**Fig. 21.** Plot of the sum of the spectral areas of 3 mineralogical phases (olivine, pyroxene, metallic phase) versus spectral area of H, L and LL ordinary chondrites and 4 Baszkówka meteorite samples classified as L chondrite (adapted from Gałązka-Friedman et al. 2017).

Baszkówki można zauważyć znaczący nadmiar troilitu w stosunku do innych faz mineralnych. Te próbki nie są reprezentatywne! Przecież same z Nonną prosiłyśmy, aby w próbkach z Baszkówki było dużo troilitu. I oto wynik poniżej.

Dyskutowaliśmy z Łukaszem Karwowskim wiele razy problem próbek nie-representatywnych. Jego odpowiedź była zawsze taka sama: „Jeśli chcecie mieć próbkę reprezentatywną, to pobierajcie ją z całego meteorytu w sposób naturalny. Bez żadnych jawnych lub niejawnych intencji”. Oczywiście miał rację.

A teraz najważniejsze pytanie z pytań bez odpowiedzi: dlaczego metoda 4M (oparta o pomiary mössbauerowskie) daje taki sam wynik klasyfikacji chondrytów zwyczajnych jak klasyczna metoda oparta na zawartości Fa i Fs w oliwinie i piroksenie zmierzonych przy pomocy elektronicznej mikrosondy? Naprawdę nie wiemy (jak na razie).

No i wreszcie jakiś problem związany z Kuźnicą. Chcieliśmy sklasyfikować meteoryt Kuźnica przy użyciu metody 4M. Oczywiście nie udało nam się tego zrobić, ponieważ jest on bardzo zwietrzały. Ale będziemy nad tym pracować.

## Literatura

- Bogusz P., Gałązka-Friedman J., Brzózka K., Jakubowska M., Woźniak M., Karwowski Ł., Duda P., 2019, *Mössbauer spectroscopy as a useful method for distinguishing between real and false meteorites*, Hyperfine Interactions, 240(1), ss. 11.
- Dąbrowski L., Piekoszewski J., Suwalski J., 1971, *The ambiguity problem in the evaluation of Mössbauer spectra for  $^{57}\text{Fe}$* , Nuclear Instruments and Methods, 91, s. 93–95.



- Dąbrowski L., Piekoszewski J., Suwalski J., 1972, *Relations between hfs coupling and Mössbauer spectra parameters of  $^{57}\text{Fe}$  in powdered absorbers*, Nuclear Instruments and Methods, 103, s. 545–548.
- Forder S.D., Bland P.A., Gałązka-Friedman J., Urbański M., Gontarz Z., Milczarek M., Bakun-Czubarow N., 2002, *A Mössbauer Study of Meteorites — A possible Criterion to Identify Meteorites from the same Parent Body?*, Hyperfine Interactions (C), s. 405–408.
- Gałązka-Friedman J., 1998, *Zastosowanie spektroskopii mössbauerowskiej do identyfikacji związków zawierających żelazo oraz do określenia stopnie jego utlenienia*, w: Zagórski A., *Laboratorium zaawansowanych technik pomiarowych*, TEMPUS Series In Applied Physics, Warszawa 1998, s. 2-12–2-28.
- Gałązka-Friedman J., Bauminger E.R., Bakun-Czubarow N., Siemiątkowski J., Stępniewski M., 1996, *Distribution of iron among metallic, sulphide and silica phases in the new polish chondrite Baszkówka*, International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect, abstrakt, ISIAE 1996, Johannesburg.
- Gałązka-Friedman J., Gontarz Z., Kalinowska J., Milczarek M., Tłaczała W., Urbański M., Bakun-Czubarow N., Siemiątkowski J., Stępniewski M., 2000, *Mössbauer comparative studies of iron sulphides*, Molecular Physics Reports, 30, s. 52–58.
- Gałązka-Friedman J., Bauminger E.R., Nowik I., Bakun-Czubarow N., Stępniewski M., Siemiątkowski J., 2001, *Comparative Mössbauer studies of the Baszkówka ordinary chondrite and some other meteorites*, Geological Quarterly, 45(3), s. 319–326.
- Gałązka-Friedman J., Jakubowska M., Bogusz P., Brzózka K., Grabias A., Idczak R., Konieczny R., Szumiata T., Woźniak M., Maslan M., Karwowski Ł., 2022, *How Mössbauer spectroscopy can help in achievement of valuable for industry natural resources from extraterrestrial objects*, Hyperfine Interactions, 243, ss. 10.
- Gałązka-Friedman J., Jakubowska M., Woźniak M., Bogusz P., Karwowski Ł., Duda P., 2021, *4M method – new application of Mössbauer spectroscopy to classification of meteorites. How it works?*, Hyperfine Interactions, 242(55), ss. 9.
- Gałązka-Friedman J., Woźniak M., Bogusz P., Jakubowska M., Karwowski Ł., Duda P., 2019, *Application of Mössbauer spectroscopy for classification of ordinary chondrites – different database and different methods*, Hyperfine Interactions, 241(1), ss. 12.
- Gałązka-Friedman J., Woźniak M., Duda P., Rzepecka P., Jakubowska M., Karwowski Ł., 2017, *Mössbauer spectroscopy—a useful method for classification of meteorites?*, Hyperfine Interactions, 238(1), ss. 11.
- Herr W., Skerra B., 1969, *Mössbauer spectroscopy applied to the classification of stone meteorites*, w: Millman, P. M. (ed.) *Meteorite Research. Astrophysics and Space Series. Science Library*, 12, s. 106–122. D. Reidel Pub. Co, Dordrecht 1969.
- Hutchison R., 2006, *Meteorites. A Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis*, Series: Cambridge Planetary Science (no. 2), Cambridge University Press, ss. 520.
- Jakubowska M., Woźniak M., Bogusz P., Karwowski Ł., Gałązka-Friedman J., Duda P., 2021, *Mössbauerowskie badania meteorytu Kuźnica (Mössbauer studies of Kuźnica meteorite)*, Acta Soc. Meteor. Polon., 12, s. 31–40.
- Kruse O., 1988, *A Mössbauer investigation of natural troilite from the Agpalilik meteorite*, Physics and Chemistry of Minerals, 15, s. 509–513.
- Pilski A. S., Walton W., 1998, *Baszkówka, Mt. Tazerzait, Tjerebon... kawałki tej samej skały?*, Meteoryt, 1, s. 7–10.
- PTMet, 2022, *Meteorytowa Odyseja... 20 lat minęło. 20 lat Polskiego Towarzystwa Meteorytowego*, PTMet, Sosnowiec 2022, ss. 192.

- Wojnarowska A., Dziel T., Gałązka-Friedman J., Karwowski Ł., 2008, *New mineralogical phases identified by Mössbauer measurements in Morasko meteorite*, *Hyperfine Interactions*, 186, s. 167–171.
- Woźniak M., Gałązka-Friedman J., Duda P., Jakubowska M., Rzepecka P., Karwowski Ł., 2019, *Application of Mössbauer spectroscopy, multidimensional discriminant analysis, and Mahalanobis distance for classification of equilibrated ordinary chondrites*, *Meteoritics & Planetary Science*, 54(8), s. 1828–1839.

### Strony internetowe

Portal Woreczko Meteorites Collection; <http://www.woreczko.pl>