

Patrycja BOGUSZ<sup>1</sup>, Jolanta GAŁĄZKA-FRIEDMAN<sup>1</sup>, Katarzyna BRZÓZKA<sup>2</sup>,  
Martyna JAKUBOWSKA<sup>1</sup>, Marek WOŹNIAK<sup>3</sup>, Łukasz KARWOWSKI<sup>4</sup>, Przemysław DUDA<sup>1</sup>

# Odróżnianie próbek prawdziwych meteorytów od kamiennych próbek meteorytopodobnych – ważna rola spektroskopii mössbauerowskiej

## Distinguishing between real and false meteorite samples – the important role of Mössbauer spectroscopy

**Abstract:** Four stony pieces were delivered to our laboratory for checking if they are fragments of meteorites: first sample (sample No. 1) was a fragment of a rock that fell near Leoncin in Poland, second sample (sample No. 2) was a fragment of a rock found also in Poland in the vicinity of Pultusk, third sample (sample No. 3) was a meteorite specimen bought on the meteorite exchange and fourth sample (sample No. 4) was a stone object whose decline was observed in Europe. We obtained mössbauer spectra of the delivered samples. The mössbauer spectrum of sample No. 1 is very similar to the spectrum of ordinary chondrite of type LL. Comparison of the mössbauer spectrum of sample No. 2 with mössbauer spectrum of Pultusk meteorite showed very large differences. In the spectrum of sample No. 3, a clear signal from iron-nickel alloy and troilite can be observed. These observations indicate that it is an object of extraterrestrial origin. Mössbauer spectrum of Sample No. 4 is similar to the spectrum of terrestrial magmatic rocks. Based on these spectrum we cannot clearly determine where the examined object comes from.

This work demonstrates the usefulness of Mössbauer spectroscopy in recognizing samples that are fragments of meteorites.

**Keywords:** ordinary chondrites, meteorites, Leoncin, Pultusk, Kheneg Ljouâd, Campos Sales, Julin, Mössbauer spectroscopy, 4M method

Artykuły omawiające wyniki pomiarów próbek meteorytowych przy pomocy spektroskopii mössbauerowskiej ukazują się w ACTA od wielu lat (Jakubowska i in. 2017, Gałązka-Friedman i in. 2019, Woźniak i in. 2020). Ale większość naszych czytelników uskarża się na to, że metoda ta jest dosyć skomplikowana, a wzory w niej cytowane ciągle straszą swą niejasnością. Tym razem postanowiliśmy napisać artykuł o zastosowaniu spektroskopii mössbauerowskiej w sposób mało skom-

<sup>1</sup> Warsaw University of Technology, Faculty of Physics, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland; corresponding author: Martyna Jakubowska, e-mail: martyna.jakubowska@pw.edu.pl

<sup>2</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Department of Physics, University of Technology and Humanities, Stasieckiego 54, 26-600 Radom, Poland.

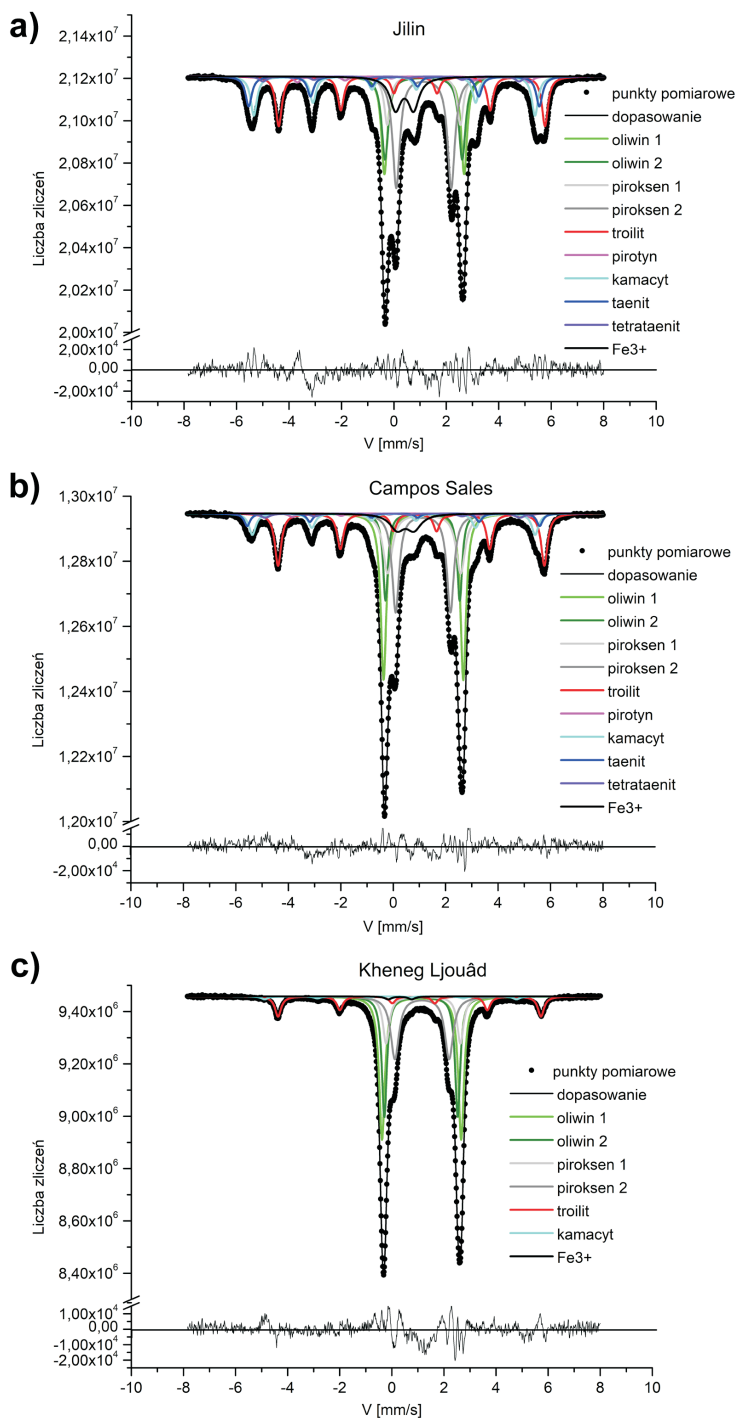
<sup>3</sup> University of Warsaw, Faculty of Biology, Miecznikowa 1, 02-096, Warszawa, Poland.

<sup>4</sup> University of Silesia, Faculty of Natural Sciences, Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec, Poland.

plikowany i nie odstrasający czytelnika wzorami. Tematem będzie opis zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej do identyfikowania próbek prawdziwych meteorytów. Temat bardzo ważny dla osób zajmujących się meteorytyką, a jak się okazało dwa lata temu, temat bardzo pasjonujący specjalistów na co dzień zajmujących się zastosowaniami spektroskopii mössbauerowskiej. Tak pasjonujący, że pierwsza autorka tego artykułu została poproszona o wygłoszenie go na Międzynarodowej Konferencji Zastosowań Spektroskopii Mössbauerowskiej (ICAME 2019) w Dalian (Chiny). Obecny artykuł będzie bardzo popularną wersją wykładu wygłoszonego w Dalian, a później opublikowanego w specjalistycznym piśmie poświęconym głównie spektroskopii mössbauerowskiej *Hyperfine Interactions* (Bogusz i in. 2019).

Teraz jest właściwy moment, aby przypomnieć sobie, jak przedstawiane są wyniki pomiarów mössbauerowskich próbek prawdziwych meteorytów. Zrobimy to omawiając widma mössbauerowskie chondrytów zwyczajnych. Na rysunku 1 przedstawione są widma mössbauerowskie 3 chondrytów zwyczajnych typu H, L i LL. Na osi X odłożona jest prędkość w mm/sek. Jest to prędkość, z jaką porusza się źródło promieniotwórcze emitujące promieniowanie gamma o energii 14,4 keV. Prędkość ze znakiem dodatnim oznacza, że źródło przybliżyło się do badanej przez nas próbki, a ze znakiem ujemnym, że oddala się. Źródło promieniotwórcze wprawiane jest w ruch w celu nieznacznej zmiany energii emitowanych kwantów gamma. Ta modyfikacja energii następuje w wyniku efektu Dopplera. Wyjaśnienie powodu, dla którego chcemy zmienić energię kwantów gamma nastąpi przy omawianiu wielkości związanych z osią Y widma mössbauerowskiego. Na osi Y odkładana jest liczba kwantów gamma, które docierają do detektora, po przejściu przez próbkę, przy określonej prędkości źródła. Czasami na osi Y zamiast bezwzględnej liczby kwantów gamma podawany są procenty zaabsorbowanych przy danej prędkości kwantów gamma, lub kwantów gamma jakie dotarły do detektora nie ulegając oddziaływaniu z jądrami żelaza obecnymi w badanej próbce.

Patrząc na pokazane na rys. 1 widma mössbauerowskie chondrytów zwyczajnych typu H, L i LL można sobie zadać pytanie dlaczego tylko przy niektórych prędkościach pojawiają się linie mówiące o zmniejszonej liczbie kwantów gamma docierających do detektora. W próbce chondrytu zwyczajnego znajdują się jądra żelaza związane w różnych minerałach: oliwinach, piroksenach, stopach żelazo-nikiel i troilicie. Siła wiązania atomu żelaza w tych różnych związkach chemicznych jest różna. Aby nastąpiło oddziaływanie kwantu gamma z jądrem żelaza, energia kwantu gamma musi być dostosowana do siły wiązania nukleonów w jądrze żelaza w określonych minerałach. Związki, w których żelazo ma własności paramagnetyczne mają dwa różne poziomy energetyczne dla żelaza. Dlatego oliwiny i pirokseny charakteryzują się dwiema liniami absorpcyjnymi w widmie mössbauerowskim, które nazywamy dubletami. Związki, w których żelazo jest uporządkowane magnetycznie mają 6 różnych poziomów energetycznych dla żelaza. Dlatego stopy żelazo-nikiel i troilit w widmie mössbauerowskim prezentowane są przez sekstety (układ sześciu linii absorpcyjnych). Fakt, że troilit reprezentowany jest przez sekstet wymaga dodatkowego wyjaśnienia. Uporządkowanie żelaza w troilicie



**Rys. 1.** Widma mössbauerowskie meteorytów Jilin (typu H) (a), Campos Sales (typu L) (b), Kheneg Ljouâd (typu LL) (c).

**Fig. 1.** Mössbauer spectra of the Jilin meteorite (type H) (a), Campos Sales meteorite (type L) (b), Kheneg Ljouâd meteorite (type LL) (c).

ma charakter antyferromagnetyczny, co oznacza, że makroskopowo nie jesteśmy w stanie tego uporządkowania zaobserwować, ale na poziomie atomowym to uporządkowanie jest widoczne. Oliwiny i pirokseny to minerały, które występują również w skałach ziemskich. Natomiast kamacyt, taenit, tetrataenit i troilit krystalizują tylko w warunkach kosmicznych. Dlatego też obecność w widmie mössbauerowskim sekstetu troilitu czy też sekstetów kamacytu, taenitu i tetrataenitu będzie bardzo silnym argumentem za tym, że mamy do czynienia z próbką meteorytu.

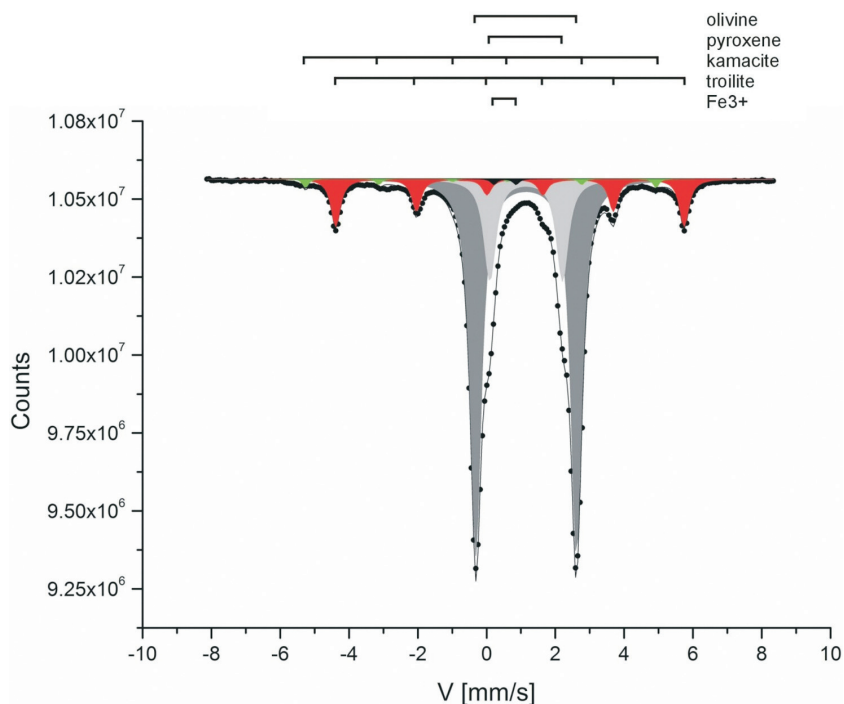
Patrząc na widma mössbauerowskie chondrytów zwyczajnych H, L i LL umieszczonych na rysunku 1 łatwo zauważyć, że linie dubletów i sekstetów mają różne głębokości. Związane jest to z tym, że powierzchnia ograniczona przez dublety bądź sekstety jest proporcjonalna m.in. do zawartości jonów żelaza obecnych w odpowiadającym im mineralu. Porównajmy widmo chondrytu zwyczajnego typu H, L i typu LL odpowiednio Jilin, Campos Sales, Kheneg Ljouâd. Różnice są widoczne „gołym okiem”. W chondrycie zwyczajnym typu LL sekstet pochodzący od kamacytu jest prawie niewidoczny, a sekstet pochodzący od troilitu też jest ledwo widoczny. Natomiast w widmie chondrytu H sekstet kamacytowy i troilitowy są bardzo dobrze widoczne i zajmują powierzchnię porównywalną do powierzchni zajmowanej przez dublety oliwiny i piroksenu. To zgadza się z naszą wiedzą na temat różnic w zawartości różnych minerałów obecnych w różnych typach chondrytów zwyczajnych. Aby określić w procentach wielkość powierzchni, musimy skorzystać z modeli matematycznych, które precyzyjnie dopasowują linie teoretyczne do punktów doświadczalnych otrzymanych w czasie pomiaru mössbauerowskiego (Woźniak i in. 2019).

Oczywiście achondryty i inne typy meteorytów będą miały zupełnie inne widma mössbauerowskie zależne od składu mineralnego, ale położenia dubletów i sekstetów będą charakterystyczne dla rodzajów minerałów występujących w badanych meteorytach.

Do Laboratorium Spektroskopii Mössbauerowskiej Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej zostały dostarczone 4 próbki, o których sądzono, że mogą być meteorytami. Był to kamień, który spadł w Leoncinie (próbka nr 1), kamień, który został znaleziony w okolicy Pułtuska (próbka nr 2), obiekt kupiony na giełdzie meteorytów (próbka nr 3) i fragment kamienia, który „spadł gdzieś w Europie” (próbka nr 4).

## Próbka nr 1

26 marca 2017 roku okaz meteorytu nabył od właścicieli (świadków spadku) Maciek „Siaki” Burski. Wylicytował go na portalu aukcyjnym Allegro.pl. Meteoryt spadł w sierpniu 2012 roku na dach budynku (klasyczny *hammer*) uszkadzając pokrywającą dach blachę, ale jej nie przebił. Zdarzenie miało miejsce w pobliżu wsi Nowe Gniewniewice koło Leoncina w centralnej Polsce. Jest to ważący ok. 111 g kompletny okaz, pokryty świeżą skorupą obtopieniową (ang. *fusion crust*) na której widać charakterystyczne spękania (ang. *contraction cracks*) oraz delikatne ślady uderzenia w twarde podłoże. Skorupa pokrywa cały okaz i ma wygląd



**Rys.2.** Widmo mössbauerowskie fragmentu skały, która spadła w pobliżu Leoncina (próbka nr 1) (Bogusz i in. 2019).

**Fig. 2.** Mössbauer spectrum of the fragment of a rock that fell in the vicinity of Leoncin (sample No. 1) (Bogusz et al. 2019).

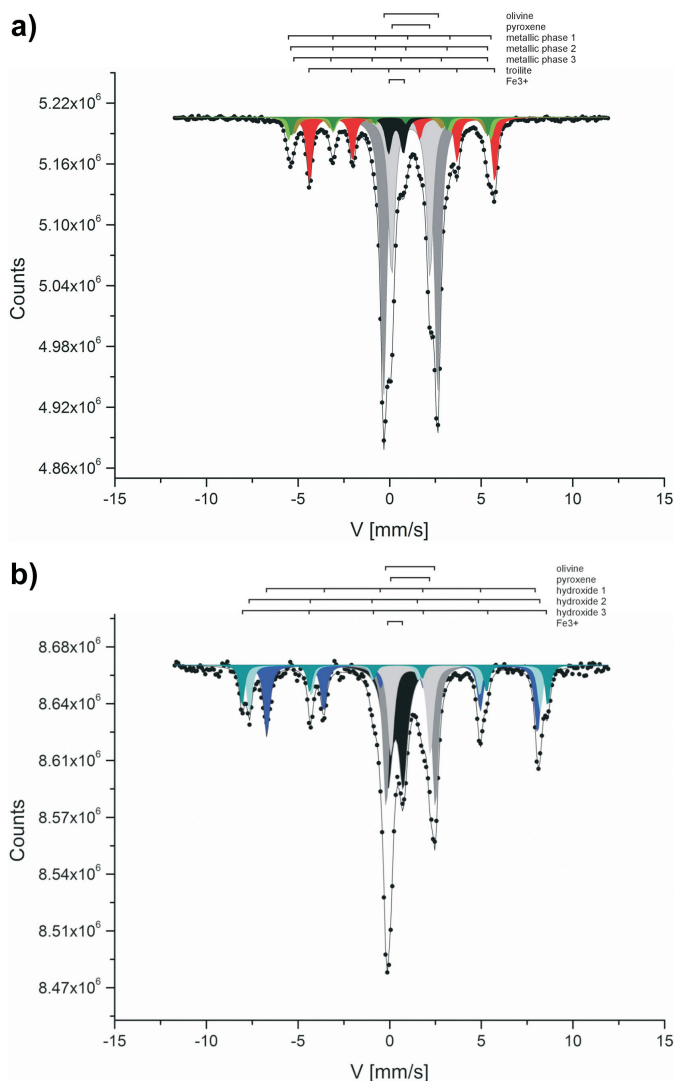
charakterystyczny dla chondrytów zwyczajnych. Okaz został znaleziony kilka minut po spadku przez dwóch mężczyzn, którzy łowili ryby w pobliskim stawie (na podstawie: Wiki.Meteoritica.pl). Widmo mössbauerowskie próbki nr 1 zostało przedstawione na rysunku 2.

W widmie mössbauerowskim próbki nr 1 widać wyraźnie w środkowej części widma dwa dublety, które są na siebie nałożone. Znajdują się one w miejscach charakterystycznych dla położenia oliwinów i piroksenów. Na rysunku widać również sześć linii (oznaczonych kolorem czerwonym), które zajmują położenia charakterystyczne dla sekstetu pochodzącego od żelaza znajdującego się w troilicie. Sygnał od kamacytu nie jest bardzo wyraźny, ale analiza matematyczna wykazała, że znajduje się tam sekstet zajmujący zaledwie 1% powierzchni całego widma. Położenie tego sekstetu jest zgodne z położeniem sekstetu charakterystycznego dla kamacytu. Ten opis widma przemawia za tym, że może być on widmem chondrytu zwyczajnego typu LL. To widmo zostało również przeanalizowane przy pomocy metody 4M (Woźniak i in. 2019), która wykazała, że podobieństwo widma do chondrytu zwyczajnego typu LL wynosi 32,2%, natomiast do typu L – 13,6%, a do typu H tylko 3,5%. Więc analiza widma mössbauerowskiego kamienia, który spadł w Leoncinie, sugeruje, że jest to prawdopodobnie chondryt zwyczajny typu LL. Znalazło to swoje potwierdzenie w analizach mineralogicznych – meteoryt Leoncin jest typu LL4-6 (meteoryt ten jest brekcją).

## Próbka nr 2

Próbka nr 2 to kamień znaleziony w okolicach Pułtusk. Jego znalazca podejrzewał, że może być to fragment meteorytu Pułtusk.

Spadek meteorytu Pułtusk 30 stycznia 1868 roku to największy w historii deszcz meteorytów kamiennych. Według różnych oszacowań Ziemię „zbombardowało” nawet kilkadziesiąt tysięcy kamieni. Największe miały wagę ok. 9 kg, najmniejsze (tzw. groch pułtuski) po kilka gramów. Po spadku zebrano setki okazów. Widmo mössbauerowskie tej próbki znajduje się na rysunku 3.



**Rys. 3.** Widmo mössbauerowskie meteorytu Pułtusk (a) oraz skały która spadła w pobliżu Pułtuską próbkę nr 2 (b) (Bogusz i in. 2019).

**Fig. 3.** Mössbauer spectra of the Pultusk meteorite (a) and a stone found in the vicinity of Pultusk (sample No. 2) (Bogusz et al. 2019).

Przeprowadzając analizę widma mössbauerowskiego próbki nr 2, będziemy je porównywać z widmem mössbauerowskim fragmentu prawdziwego meteorytu Pułtusk. Oba widma są przedstawione na rysunku 3.

W środkowej części widma mössbauerowskiego próbki nr 2, pokazanego na rysunku 3, można zaobserwować dwa nałożone na siebie dublety. Znajdują się one w miejscach charakterystycznych dla dubletu oliwinu i dubletu piroksenu. Takie same dwa nałożone na siebie dublety można zaobserwować w widmie mössbauerowskim fragmentu meteorytu Pułtusk. Oprócz dubletów związanych z żelazem znajdującym się w oliwinach i piroksenach, w widmie meteorytu Pułtusk znajdują się dwa sekstety. Są one położone w miejscach charakterystycznych dla sekstetów pochodzących od żelaza obecnego w kamacycie i troilicie. Widmo mössbauerowskie próbki nr 2 zawiera 3 sekstety, ale żaden z tych sekstetów nie leży w miejscach charakterystycznych dla kamacytu i troilitu. Znajdują się one w miejscach charakterystycznych dla wodorotlenków, czyli produktów związanych z procesem wietrzenia fazy metalicznej. Na podstawie tej analizy został wyciągnięty wniosek, że próbka nr 2 nie jest fragmentem meteorytu Pułtusk, i taki wniosek został umieszczony w artykule (Bogusz i in. 2019). Po opublikowaniu tego artykułu (Bogusz i in. 2019), jeden ze współautorów (Marek Woźniak) zaproponował inną interpretację natury tego fragmentu, iż jest to jednak fragment silnie zwietrzałego okazu meteorytu Pułtusk. Uzasadnienie znajduje się poniżej:

*„Obfitość deszczu meteorytów spowodowała, że do dnia dzisiejszego są tam szukane i znajdowane okazy. Po ponad 150 latach od spadku znajdowane okazy są silnie zwietrzałe. Pokrywa je z reguły rdzawa skorupa spod której daje się dostrzec resztki skorupy obtopieniowej. Warunki glebowe w miejscu spadku, tzn. panująca tam wilgotność i zmienność temperatur, spowodowały, że współcześnie znajdowane małe okazy mają silne oznaki wietrzenia obejmujące całą wewnętrzną masę okazu<sup>5</sup>. Znaczna część fazy metalicznej uległa już utlenieniu na tlenki i wodorotlenki żelazna (Gurdziel i in. 2009). Często skala zwietrzenia jest tak znaczna, że okazy nie mają już jasnego wnętrza, ale ma ono kolor brunatny, rdzawy. Pomimo tych zmian łatwo rozpoznać, że są to meteoryty.*

*Występowanie minerałów charakterystycznych dla skał zasadowych (piroksen i oliwin) wskazuje, że może być to silnie zwietrzały okaz meteorytu, gdyż w okolicy spadku meteorytu Pułtusk nie należy się spodziewać skał zasadowych przetransportowanych tam w czasie ostatniego zlodowacenia.*

*Parametry mössbauerowskie wykrytych faz będących wynikiem wietrzenia fazy metalicznej, nie muszą pokrywać się ze sobą. Brak fazy metalicznej nie jest dowodem niemeteorytowego pochodzenia próbki, stąd nie da się jednoznacznie rozstrzygnąć jej prawdziwej natury!”*

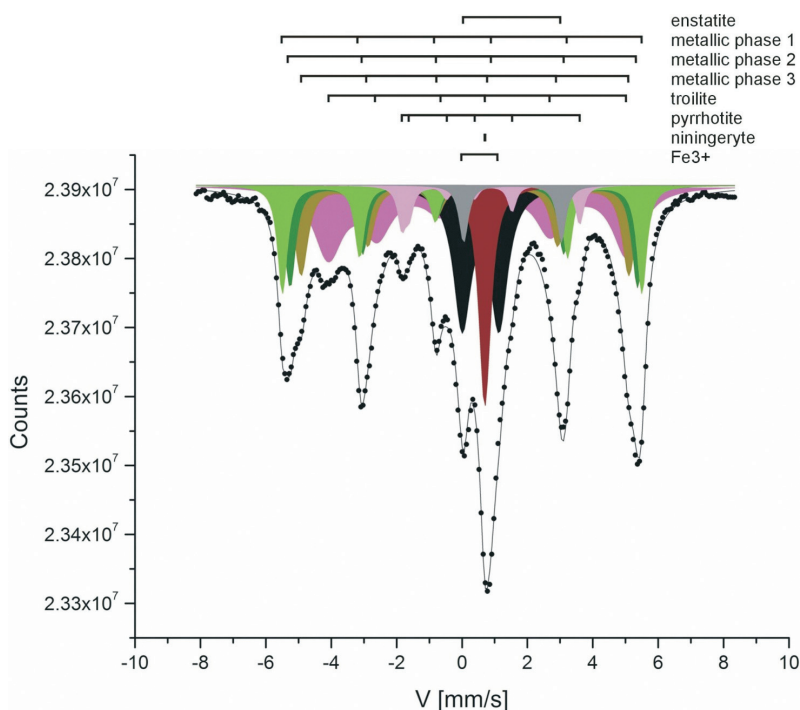
<sup>5</sup> W większych okazach wewnętrzne części nie są jeszcze silnie zwietrzałe (inf. ustna prof. Łukasz Karwowski). Również stopy szokowe w żyłkach szokowych są dobrze zachowane (Krzesińska 2014).

## Próbka nr 3

Próbka nr 3 pochodzi z okazu kupionego od marokańskiego dilerka w 2018 roku. Był to pojedynczy brązowy kamień bez skorupy obtopieniowej o wadze ok. 750 g. Widać było, że jest to nietypowy meteoryt, wstępne oględziny wskazywały, że jest to aubryt o bardzo dużej zawartości fazy metalicznej. Widać było w nim duże pojedyncze kryształy minerału enstatytu o rozmiarach nawet 1 mm.

Jego widmo mössbauerowskie pokazane jest na rysunku 4. Widmo to nie jest podobne do widm mössbauerowskich chondrytów zwyczajnych. Nie ma na nim dubletów charakterystycznych dla oliwinów i piroksenów. Jest natomiast sekstet pochodzący od troilitu i 3 nałożone na siebie sekstety pochodzące od stopów Fe-Ni. Na podstawie tej obserwacji można wyciągnąć wniosek, że jest to fragment jakiegoś nieznanego nam meteorytu. Pomimo dużej zawartości enstatytu w próbce, jego podwidmo jest słabe. Spowodowane jest to bardzo małą zawartością jonów żelaza w tym mineralu z próbki nr 3 (poniżej 1%). Śmiało możemy powiedzieć, że jest to meteoryt, ze względu na stwierdzone w nim minerały nie występujące w skałach ziemskich – kamacyt i troilit.

Meteoryt ten został sklasyfikowany i zgłoszony do Meteoritical Bulletin w maju 2020 roku. Analiza mineralogiczna wykazała, że nie jest to aubryt, ale bardzo rzadki typ meteorytu – achondryt enstatytowy. Do 2022 roku znano takich meteorytów tylko 10. Otrzymał on oznaczenie NWA 13266.



**Rys. 4.** Widmo mössbauerowskie próbki nr 3 (Bogusz i in. 2019).

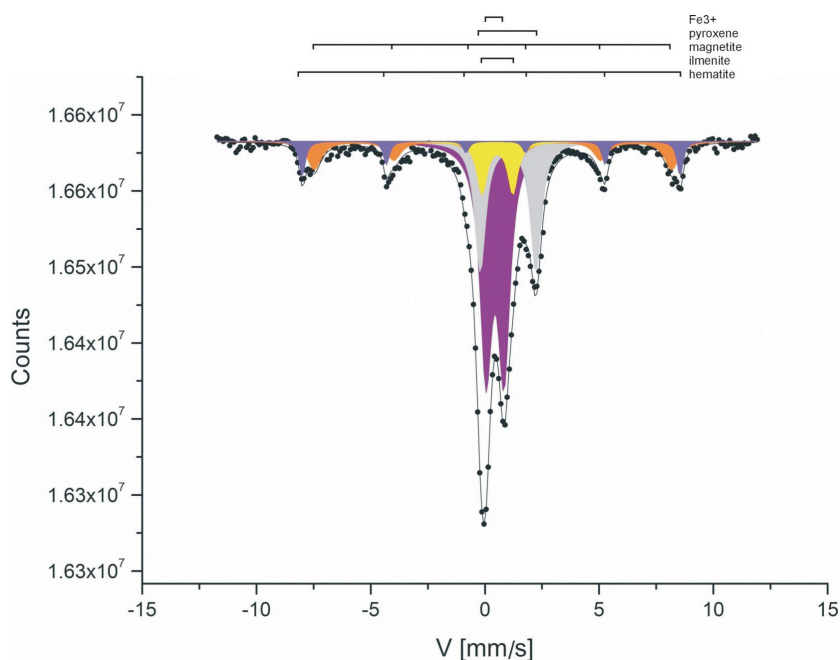
**Fig. 4.** Mössbauer spectrum of sample No. 3 (Bogusz et al. 2019).



## Próbka nr 4

Zgodnie z relacją właścicieli próbka nr 4 jest „spadkiem zaobserwowanym gdzieś w Europie”. Jej widmo mössbauerowskie zostało przedstawione na rysunku 5.

Widmo mössbauerowskie próbki nr 4 zawiera 3 nakładające się na siebie dublety i 2 sekstety. Sekstety te zostały zidentyfikowane jako podwidma magnetytu i hematytu. Nie mogą być one produktami wietrzenia kamacytu i troilitu, czyli minerałów o których możemy powiedzieć z całą pewnością, że powstały one w warunkach kosmicznych. Próbka jest bardzo silnie utleniona. Powierzchnia związana z dubletem żelaza trójwartościowego wynosi ponad 45%. Zidentyfikowane fazy w widmie mössbauerowskim próbki nr 4 nie świadczą o kosmicznym pochodzeniu tego okazu.



Rys. 5. Widmo mössbauerowskie próbki nr 4 (Bogusz i in. 2019).

Fig. 5. Mössbauer spectrum of sample No. 4 (Bogusz et al. 2019).

## Konkluzje

Próbki nr 1 i nr 3, których widma mössbauerowskie miały charakter wskazujący na to, iż są one fragmentami meteorytów, zostały zgłoszone i zarejestrowane w Meteoritical Bulletin.

Zgodnie z naszą wiedzą próbki nr 2 i nr 4 nie są meteorytami i nie zostały przesłane do oficjalnej klasyfikacji.

## 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*, 240:126, s. 1–11.
- Gałązka-Friedman J., Woźniak M., Duda P., Jakubowska M., Bogusz P., Karwowski Ł., 2019, *Próby klasyfikowania chondrytów zwyczajnych przez zastosowanie spektroskopii mössbauerowskiej*, *Acta Soc. Meteor. Polon.*, 10, s. 23–28.
- Gurdziel A., Karwowski Ł., 2009, *Procesy wietrzenia w meteorycie Pułusk (wstępne wyniki badań)* (*Weathering processes of in Pułusk meteorite (preliminary results)*), *Acta Soc. Meteor. Polon.*, 1, s. 23–27.
- Jakubowska M., Rzepecka P., Duda P., Woźniak M., Gałązka-Friedman J., 2017, *Badania mössbauerowskie chondrytów zwyczajnych typu H potwierdzają stopień ich zwietrzenia określony za pomocą skali W*, *Acta Soc. Meteor. Polon.*, 8, s. 63–72.
- Krzysińska A., 2014, *Deformacja i metamorfizm meteorytu pułuskiego*, praca doktorska, Instytut Nauk Geologicznych PAN, 2014.
- 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.
- Woźniak M., Karwowski Ł., Gałązka-Friedman J., Duda P., Jakubowska M., Bogusz P., 2020, *Metoda 4M – nowe zastosowanie spektroskopii mössbauerowskiej w klasyfikacji zrównoważonych chondrytów zwyczajnych*, *Acta Soc. Meteor. Polon.*, 11, s. 125–140.
- Portal Wiki.Meteoritica.pl