

Marian SZURGOT¹, Marcin KOZANECKI², Anna KARCZEMSKA³, Stanisław MITURA⁴

**ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII RAMANA W BADANIU MINERAŁÓW
POZAZIEMSKICH WYBRANYCH METEORYTÓW**
RAMAN SPECTROSCOPY INVESTIGATIONS OF EXTRATERRESTRIAL
MINERALS OF CERTAIN METEORITES

Abstract: Ordinary chondrites DaG 610 and NWA 869, as well as graphite nodules from Canyon Diablo iron meteorites were investigated by confocal Raman microspectroscopy in order to identify extraterrestrial minerals. Olivines, orthopyroxenes (enstatite, bronzite and hyperstene), clinopyroxenes (pigeonite), plagioclase, troilite and various carbon phases, mainly graphite and diamond have been identified and characterized.

Keywords: Confocal Raman micro-spectroscopy, extraterrestrial matter, diamond, lonsdaleite, graphite, Canyon Diablo, graphite nodule, DaG 610, NWA 869

WSTĘP

Mikrospektroskopia Ramana jest jedną z ważniejszych, współczesnych technik analitycznych wykorzystywanych w badaniach stopów, kompozytów, minerałów oraz skał ziemskich i pozaziemskich.

Nasze wcześniejsze wyniki badań minerałów w meteorytach metodą spektroskopii ramanowskiej potwierdziły nasze oczekiwania o użyteczności tej techniki w analizie materii pozaziemskiej (Szurgot et al. 2006, Karczemska et al. 2007) jako metody samodzielnej, a także w analizie kompleksowej z wykorzystaniem różnych technik analitycznych (Szurgot et al. 2007).

Celem niniejszej pracy było zidentyfikowanie minerałów chondrytu zwyczajnego DaG 610 (chondryt oliwinowo-bronzytowy typu H5, znalezisko z 1998 roku) oraz chondrytu zwyczajnego NWA 869 (chondryt oliwinowo-hiperstenowy typu L.3.6, znalezisko z lat 1999 i 2000), w szczególności zidentyfikowanie i scharakteryzowanie różnych faz węglowych występujących w meteorytach, zwłaszcza w meteorycie żelaznym Canyon Diablo. Skład pierwiastkowy i mineralny meteorytów DaG 610 i NWA 869 był badany przez nas za pomocą analitycznej mikroskopii elektronowej i mikroskopii optycznej z wykorzystaniem płytek cienkich ((Szurgot et al. 2007).

METODY BADAŃ

Widma Ramana rejestrowane były przy użyciu spektrometru Ramana T-64000 firmy Jobin-Yvon wyposażonego w mikroskop konfokalny BX-40 firmy Olympus. Wzbudzenia

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

² Katedra Fizyki Molekularnej Politechniki Łódzkiej, Żeromskiego 116, 90-924 Łódź. marcin.kozanecki@p.lodz.pl

³ Instytut Maszyn Przepływowch Politechniki Łódzkiej, Wólczańska 219, 93-005 Łódź. annak@p.lodz.pl

⁴ Instytut Inżynierii Materiałowej Politechniki Łódzkiej, Stefanowskiego 1/11, 90-924 Łódź. stanislaw.mitura@p.lodz.pl

dokonywano linią 514,5 nm lasera argonowego firmy LEXEL. Pomiary realizowano wykorzystując obiektyw o powiększeniu 50X. Zdolność rozdzielcza metody jest 1 μ m.

WYNIKI

Przykładowe widma ramanowskie z różnych części chondrytu zwyczajnego NWA 869 pokazano na Fig. 1, widmo z mikroobszaru oliwinowo-piroksenowego chondrytu zwyczajnego DaG 610 pokazano na Fig. 2, z mikroobszaru plagioklazowego DaG 610 na Fig. 3, a widmo uzyskane z obszaru meteorytu DaG 610 zawierającego różne minerały zamieszczono na Fig. 4.

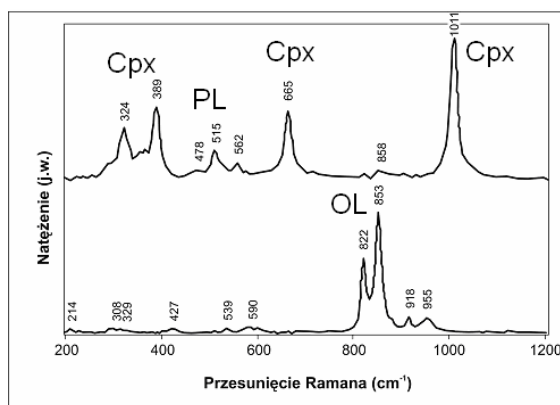


Fig. 1. Widma Ramana z dwu mikroobszarów (piroksenowego i oliwinowego) chondrytu zwyczajnego NWA 869. Dominujące linie 665 i 1011 cm⁻¹ oraz 324 i 389 cm⁻¹ w widmie górnym oraz słabsze linie 324 i 389 cm⁻¹ ujawniają piroksen jednoskośny – pigeonit (Cpx), a linie 478 i 515 cm⁻¹ są charakterystyczne dla skalenia (plagioklazu (PL) lub mikroklinu). Dla pigeonitu określono stosunek molowy Mg/Mg+Fe+Ca \approx 0.45 z położeń pików ramanowskich. Widmo dolne ujawnia dominujące linie 822 i 853 cm⁻¹ charakterystyczne dla oliwinu (OL), a położenia pików dają możliwość określenia zawartości fajalitu w oliwinie Fa \approx 17%. Widma te informują, że minerałami tworzącymi ten chondryt są oliwin i piroksen jednoskośny (klinopiroksen).

Zgodnie z oczekiwaniami dla chondrytów zwyczajnych (Norton, 2002, Hutchison 2004, Manecki 2004; Hurnik & Hurnik 2005, Szurgot 2008) oraz z naszymi ustaleniami z wykorzystaniem analitycznej mikroskopii elektronowej i techniki płytek cienkich (Szurgot et al. 2007), także wyniki obecnie prezentowane uzyskane z wykorzystaniem spektroskopii Ramana potwierdzają, że w obu chondrytach zwyczajnych dominują oliwiny (Mg,Fe)₂[SiO₄] oraz pirokseny (Fig. 1, 2, 4), zarówno ortopirokseny, reprezentowane przez enstatyt, bronzyt i hipersten (Mg,Fe)₂[Si₂O₆] (Fig. 2, 4), jak i klinopirokseny (pirokseny wapniowe, głównie pigeonit (Mg,Fe²⁺,Ca)₂[Si₂O₆] o małej zawartości Ca (Fig. 1).

W meteorytach tych są także obecne skalenie, reprezentowane głównie przez plagioklasy (skalenie wapniowo-sodowe o dużej zawartości białego anortytu Ca[Al₂Si₂O₈] i małej zawartości albitu Na[AlSi₃O₈] (Fig. 1, 3, 4), troilit FeS (Fig. 4) oraz grafit i diament (Fig. 5, 6).

Analiza minerałów noduli grafitowej z meteorytu żelaznego Canyon Diablo potwierdza dominację grafitu (Fig. 5), ale również obecność nanodiamentu (ND) o niskim stopniu uporządkowania struktury, o czym świadczy szeroki pik ramanowski obecny przy niższej wartości przesunięcia ramanowskiego (1291 cm⁻¹) (Fig. 6), w stosunku do pików odpowiadającego diamentowi ziemskiemu (1332 cm⁻¹) o dobrze uporządkowanej strukturze krystalicznej.

Mikroanaliza rentgenowska EDX i technika płytek cienkich ujawniły w meteorycie DaG 610 obecność oliwinu, ortopiroksenu (bronzytu), plagioklazu, troilitu, kamacytu, taenitu i faz węglowych, a w meteorycie NWA 869 obecność oliwinu, ortopiroksenu (hiperstenu), klinopiroksenu pigeonitu i faz węglowych (Szurgot et al. 2007).

Dane spektroskopii Ramana prezentowane w niniejszej pracy wykazują w meteorycie DaG 610 obecność oliwinu, ortopiroksenu, plagioklazu, troilitu, grafitu i diamentu, a w meteorycie NWA 869 obecność oliwinu, klinopiroksenu i skalenia, najprawdopodobniej mikroklinu.

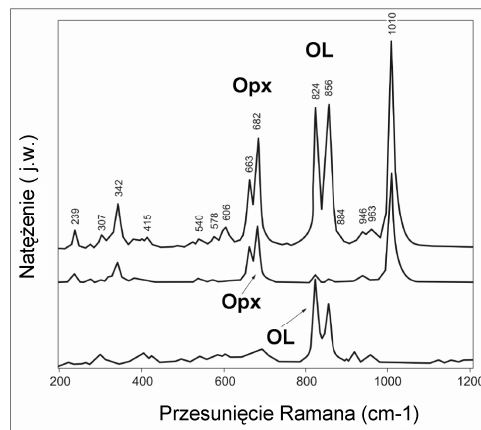


Fig. 2. Widmo Ramana chondrytu DaG 610 ujawniające obecność w tym fragmencie ortopiroksenu (Opx) oraz oliwinu (OL). Dominujące linie 824 and 856 cm^{-1} są liniami DB1 i DB2 oliwinu o składzie $\text{Fa}_3\text{Fo}_{97}$, a linie 342, 663, 682 i 1010 cm^{-1} są dominującymi liniami ortopiroksenu $\text{En}_{97}\text{Fs}_3$. Widma te pokazują, że minerałami tworzącymi ten chondryt są oliwin i ortopiroksen.

Widma Ramana minerałów badanych meteorytów przez porównanie z widmami wzorcowymi minerałów zamieszczonymi w bazach danych oraz publikacjach umożliwiły nam oprócz zidentyfikowania, także określenie składu minerałów. Położenia pików ramanowskich dubletu oliwinu 820 (linia DB1) i 850 (linia DB2) cm^{-1} umożliwiło określenie składu Fo-Fa w oliwinie ($\text{Fa}_{17}\text{Fo}_{83}$ w NWA 869 (Fig. 1), $\text{Fa}_3\text{Fo}_{97}$ w DaG 610 (Fig. 2). Położenia pików ortopiroksenów (linie dubletu około 660 i 680 cm^{-1} oraz inne linie) umożliwiły określenie składu ortopiroksenu meteorytu DaG 610 jako $\text{En}_{97}\text{Fs}_3$ (Fig. 2). Piki ramanowskie klinopiroksenu meteorytu NWA 869 umożliwiły, nie tylko jego identyfikację jako pigeonitu lecz także określenie stosunku molowego $\text{Mg}/\text{Mg}+\text{Fe}+\text{Ca}$, który zgodnie z naszymi danymi wynosi 0.45 (Fig. 1). Określenie składu oliwinów i piroksenów oparto o skalowanie podane w literaturze (Huang et al. 2000; Kuebler et al. 2006). Położenia pików skalenia 481 i 510 cm^{-1} (Fig. 3) dały możliwość jego rozróżnienia spośród 7 skaleni, jako plagioklazu (Freeman et al. 2003).

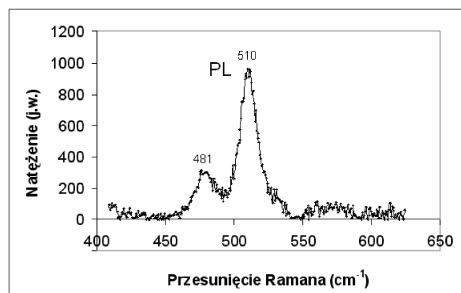


Fig. 3. Widmo Ramana z mikroobszaru plagioklazowego chondrytu DaG 610. Dominujące linie 481 i 510 cm^{-1} są charakterystyczne dla plagioklazu (PL).

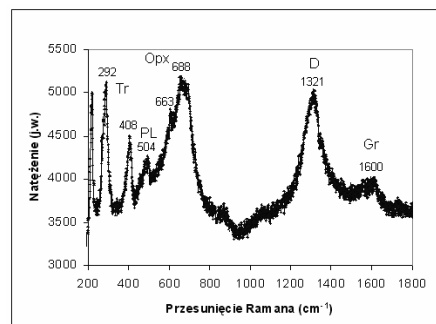


Fig. 4. Widmo Ramana chondrytu DaG 610 ujawniające obecność w tym fragmencie meteorytu kilku minerałów: grafitu (linie 1350 i 1600 cm^{-1}), diamentu (1321 cm^{-1}), troilitu (linie 221, 292, 408, ~680 cm^{-1}), ortopiroksenu (piki ~663 i ~688 cm^{-1} nałożone na szeroki pik troilitu ~680 cm^{-1}) oraz obecność skalenia (linia 504 cm^{-1} anortytu lub plagioklazu).

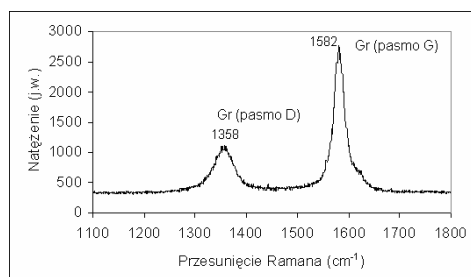


Fig. 5. Widmo Ramana z mikroobszaru noduli grafitowej meteorytu żelaznego Canyon Diabla. Linie 1358 cm^{-1} i 1582 cm^{-1} są charakterystyczne dla grafitu, (pasmo D oraz pasmo G grafitu), co dowodzi, że głównym minerałem noduli jest grafit (Gr). Ten grafit posiada względnie dobrze uporządkowaną strukturę kryształu o czym świadczy wąski, wysoki pik pasma G, tj. pasma grafitowego.

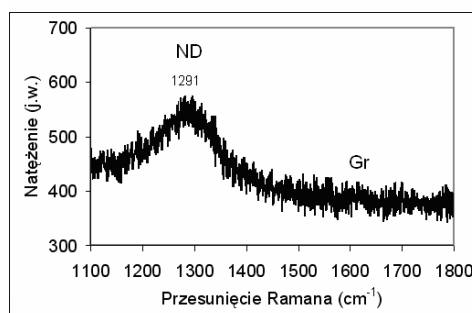


Fig. 6. Widmo Ramana z innego mikroobszaru noduli grafitowej meteorytu żelaznego Canyon Diabla. Szeroki pik 1291 cm^{-1} dowodzi, że w tym miejscu noduli znajduje się nanodiament (ND), heksagonalna forma węgla zwana lonsdaleitem. Oprócz lonsdaleitu jest obecny także grafit (Gr).

WNIOSKI

Spektroskopia Ramana jest niezwykle przydatnym narzędziem w badaniach materii pozaziemskej, pozwala na nieinwazyjne badania minerałów meteorytowych. Zidentyfikowano w badanych meteorytach różne pozaziemskie fazy węglowe: grafit i diament oraz inne minerały typowe dla badanych klas meteorytów: oliwin, orto- i klinopirokseny, skalenie reprezentowane głównie przez plagioklaz oraz troilit.

Diamenty w Canyon Diabla powstają nie tylko dzięki mechanizmowi szokowej transformacji grafitu. Nanodiamenty wykryte zarówno w chondrycie zwyczajnym DaG 610 jak i w noduli grafitowej Canyon Diabla mogą powstawać w przestrzeni kosmicznej pod obniżonym ciśnieniem, w warunkach podobnych do metody RF PACVD, na jonach węgla, przy udziale promieniowania kosmicznego.

Podziękowania: Autorzy serdecznie dziękują Prof. dr hab. Łukaszowi Karwowskiemu i Prof. dr hab. inż. Andrzejowi Maneckiemu za zainteresowanie przebiegiem badań oraz za cenne rady, a Panom Andrzejowi Pilskiemu i Marcinowi Cimale za udostępnienie meteorytów.

LITERATURA

- FREEMAN J. J., WANG A., KUEBLER K. E., HASKIN L. A., 2003. Raman spectroscopic characterization of the feldspars – implications for in situ surface characterization in planetary exploration, *Lunar Planet. Sci.*, XXXIV. #1676.
- HUANG E., CHEN H., HUANG T., LIN E. H., JI-AN-XU, 2000. Raman spectroscopic characteristics of Mg-Fe-Ca pyroxenes, *Amer. Mineral.*, 85. 473-479.
- HURNIK B., HURNIK H., 2005. *Materia kosmiczna na Ziemi, jej źródła i ewolucja.* Poznań.
- HUTCHISON R., 2004. *Meteorites: a petrologic, chemical, and isotopic synthesis,* Cambridge.
- KARCZEWSKA A., KOZANECKI M., SZURGOT M., SOKOŁOWSKA A., MITURA S., 2007. Raman spectroscopy studies of meteoritic diamonds, *Diamonds Rel. Materials*, 16. 781-783.
- KUEBLER K. E., JOLLIFF B. L., WANG A., HASKIN A., 2006. Extracting olivine (Fo-Fa) compositions from Raman spectral peak positions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70. 6201-6222.
- MANECKI A., 2004. *Encyklopedia minerałów z polskim i angielskim słownikiem nazw. Minerale Ziemi i materii kosmicznej.* Kraków.
- NORTON O. R., 2002. *The Cambridge Encyclopedia of Meteorites.* Cambridge.
- SZURGOT M., KARCZEWSKA A., KOZANECKI M., 2006. Extraterrestrial diamonds, [w:] *Nanodiam*, MITURA S., i in. (red.), Warszawa. 259-287.
- SZURGOT M., 2008. *Kryształy w meteorytach.* [w:] *Kryształy w przyrodzie i technice. Przewodnik po świecie kryształów.* Łódź. 209-230.
- SZURGOT M., POLAŃSKI K., KOZANECKI M., 2007. Kompleksowe zastosowanie metod analitycznych do badań chondrytów, *Materiały III Seminarium Meteorytowego Olsztyn 2005, Sosnowiec.* 93-98.