
30 lat mössbauerowskich badań meteorytów w Polsce

30 years of Mössbauer research on meteorites in Poland

Jolanta Gałązka-Friedman^{1*}, Martyna Jakubowska^{1*}, Marek Woźniak^{2*}, Katarzyna Brzózka^{3*}, Agnieszka Grabias^{4*}, Krzysztof Szopa^{5*}

¹ Politechnika Warszawska, Wydział Fizyki

² Uniwersytet Warszawski, Wydział Biologii

³ Uniwersytet Radomski im. Kazimierza Pułaskiego, Wydział Mechaniczny

⁴ Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

⁵ Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk Przyrodniczych

Abstrakt. Spektroskopia mössbauerowska ^{57}Fe jest jedną z najczęściej stosowanych metod badania meteorytów. Początek badań mössbauerowskich w Polsce związany jest z meteorytem Baszkówka, który spadł 25.08.1994 w okolicach Warszawy. W artykule przedstawione są niektóre wyniki 30-letnich mössbauerowskich badań meteorytów, otrzymane przez polski zespół badawczy. Do najważniejszych osiągnięć naszej grupy należy opracowanie metody klasyfikacji chondrytów zwyczajnych, które stanowią 87% meteorytów znajdujących na powierzchni Ziemi. Metoda ta nazwana przez nas metodą 4M (od angielskojęzycznych terminów *meteorites*, *Mössbauer spectroscopy*, *multidimensional discriminant analysis*, *Mahalanobis distance*) jest metodą ilościową, wykorzystującą pewne systematyczności w mössbauerowskich widmach chondrytów zwyczajnych.¹ Podstawowym elementem metody 4M jest baza danych, która w tej chwili składa się z wyników mössbauerowskich pomiarów 87 próbek meteorytów. W artykule omówione są również nowe fazy mineralne zidentyfikowane w meteorycie Morasko. Podano przykłady zastosowania spektroskopii mössbauerowskiej do odróżniania próbek meteorytopodobnych od prawdziwych meteorytów. Omówiliśmy też nasze plany związane z badaniem mechanizmu powstawania chondrytów zwyczajnych oraz z zastosowaniem spektroskopii mössbauerowskiej w przyszłych misjach kosmicznych. Te ostatnie problemy będą rozwiązywane we współpracy z czeską pracownią mössbauerowską Uniwersytetu Palackiego w Olomuńcu.

Słowa kluczowe: spektroskopia mössbauerowska, meteoryty, chondryty zwyczajne, klasyfikacja chondrytów zwyczajnych, meteoryt Baszkówka, próbki meteorytopodobne

Abstract. ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy is one of the most commonly used methods for studying meteorites. The beginning of Mössbauer research in Poland is associated with the Baszkówka meteorite, which fell on 25 August 1994 near Warsaw. The article presents some of the results of 30 years of Mössbauer studies of meteorites by the Polish team. One of the most important achievements of our group is the development of a classification method of ordinary chondrites, which constitute 87% of meteorites found on the earth's surface. This method, which we call the 4M method (meteorites, Mössbauer spectroscopy, multidimensional discriminant analysis, Mahalanobis distance), is a quantitative method that uses certain systematicity in the Mössbauer spectra of ordinary chondrites. The basic element of the 4M method is the database, which currently consists of the results of Mössbauer measurements of 87 meteorite samples. The article also discusses the new mineral phases identified in the Morasko meteorite. Examples of the use of Mössbauer spectroscopy to distinguish meteorite-like samples from real meteorites are given. Our research plans related to the study of the formation mechanism of ordinary chondrites and the use of Mössbauer spectroscopy in future space missions are also discussed. The latter issues will be undertaken in cooperation with the Mössbauer laboratory at Palacký University in Olomouc (Czech Republic).

Keywords: Mössbauer spectroscopy, meteorites, ordinary chondrites, classification of ordinary chondrites, Baszkówka meteorite, meteorite-like samples

25.08.1994 w odległości 25 km na południowy wschód od centrum Warszawy, około godziny 16.00 spadł meteoryt. Zgodnie z tradycją nadawania nazw meteorytom od miejscowości, w której spadły, otrzymał on nazwę

Baszkówka. Meteoryt Baszkówka uważany jest za jeden z najpiękniejszych meteorytów (rys. 1). Swój wygląd zawdzięcza bardzo stabilnemu spadkowi, który odbywał się pionowo, bez koziołkowania i wirowania. Waga Basz-

*Numery ORCID autorów:

Jolanta Gałązka-Friedman 0000-0002-5979-7670,

Martyna Jakubowska 0000-0001-9822-7294,

Marek Woźniak 0000-0002-2606-1034,

Katarzyna Brzózka 0000-0003-4400-0689,

Agnieszka Grabias 0000-0001-5727-8490,

Krzysztof Szopa 0000-0002-7588-7836

1. **Chondryty** – meteoryty kamienne składają się głównie z oliwinu, piroksenów i ziaren stopu Fe-Ni. Ich nazwa pochodzi stąd, że większość z nich zawiera chondry, czyli drobne, najczęściej nieprzekraczające 1 mm średnicy, kuliste skupienia krystaliczne, **Chondryty zwyczajne** to podgrupa meteorytów kamiennych stanowiąca ok. 80% wszystkich znajdujących meteorytów (przyp. red.).



Rys. 1. Meteoryt Baszkówka

kówki wynosiła 15,63 kg. W wyniku różnych nieporozumień specjaliści rozpoczęli badania meteorytu Baszkówka dopiero po upływie pół roku od daty jego spadku.

Jedną z bardzo efektywnych metod badania meteorytów jest spektroskopia mössbauerowska żelaza. Pierwsze wyniki badań meteorytu Baszkówka, przeprowadzonych tą metodą, zostały zaprezentowane na konferencji International Symposium on the Industrial Applications of the Mössbauer Effect (ISIAME) w Johannesburgu w 1996 [1]. **Stanowiły one początek mössbauerowskich badań meteorytów w Polsce.** Od tego czasu badania meteorytów przy użyciu metody spektroskopii mössbauerowskiej prowadzi w Polsce głównie grupa z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej przy współpracy z Katedrą Fizyki Uniwersytetu Radomskiego. Oprócz licznych publikacji tej grupy, które stanowią podstawę niniejszego artykułu, dotychczas ukazały się także dwie polskie prace dotyczące meteorytów Allende oraz El Hammami, opublikowane przez grupę mössbauerowską z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego [2, 3]. W niniejszym przeglądzie przedstawiamy najważniejsze zagadnienia, które związane są z zastosowaniem spektroskopii mössbauerowskiej do badań meteorytów. Omawiamy nie tylko wybrane prace badawcze zakończone sukcesem, ale relacjonujemy również takie, które obarczone były błędnymi wnioskami. Sygnalizujemy także zagadnienia, nad którymi będziemy pracować w najbliższej przyszłości.

Powstawanie meteorytów i ich klasyfikacja

Tworzący się Układ Słoneczny składał się z protogwiazdy otoczonej wirującą mgławicą pyłu i gazów. Lokalne niejednorodności gęstości ośrodka, wzmacniane oddziaływaniem grawitacyjnym, uformowały planetozymale² i inne mniejsze obiekty układu. Podczas dalszych procesów zderzeń powstawały coraz większe ciała – planetoidy i protoplanety.

Materia budująca Układ Słoneczny ulegała wielu procesom. Wielki obłok pyłu i gazu nasycał się coraz licznymi większymi ciałami. Pomędzy nimi oraz otaczającym je ośrodkiem zachodziły silne interakcje. Najintensywniej zachodziły: wzajemne zderzenia (rozbijanie ciał), akrecja i powtórne scalanie. Tym globalnym procesom towarzyszyły: koagulacja, różnicowanie się (diferencjacja), solidyfikacja oraz metamorfizm szokowy i termiczny. Swój udział miały też związki lotne, w szczególności woda [4]. Wielką rolę w formowaniu się składu i struktury Układu Słonecznego odgrywały utworzone w początkowym okresie chondry i planetozymale. Dowodem na zaistnienie powyższych procesów jest różnorodność w budowie oraz składzie planet skalistych, księżyców oraz planet karłowatych i planetoid, a także ciał macierzystych chondrytów.

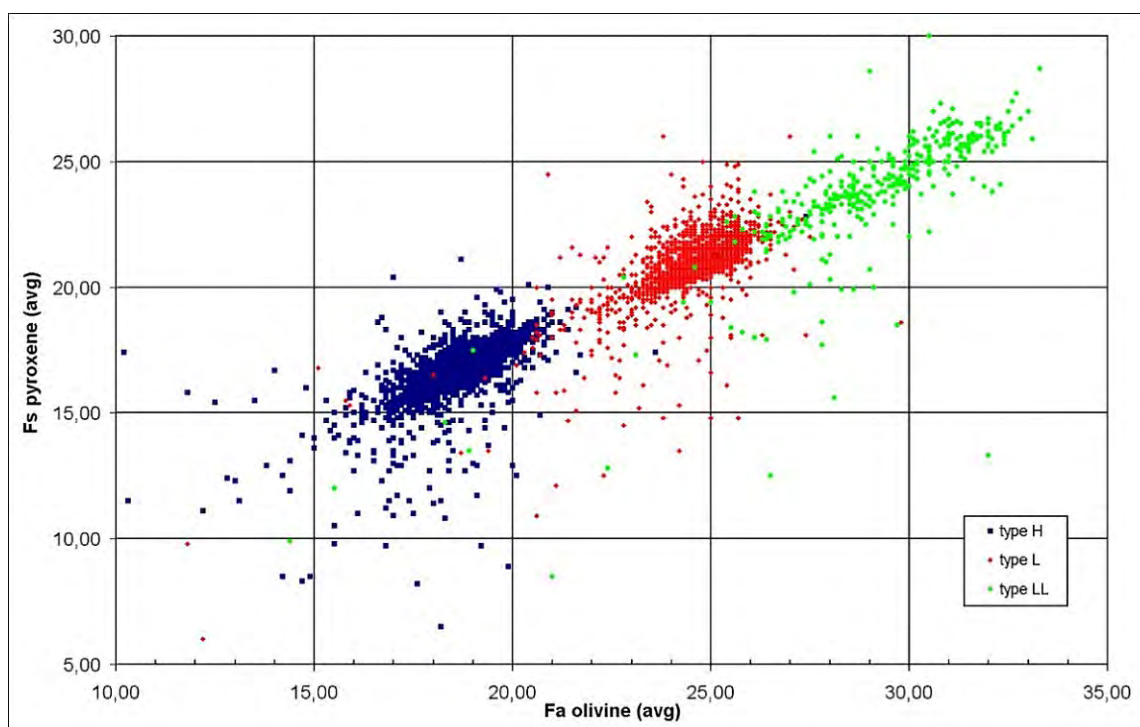
2. Planetozymal – małe ciało niebieskie zbudowane z materii stałej, załazek planety tworzący się na wczesnym etapie ewolucji układu planetarnego (przyp. red.).

Meteoryty docierające na powierzchnię Ziemi to fragmenty planetoid, które powstały w wyniku ich wzajemnych zderżeń. Niewielką grupę meteorytów tworzą również fragmenty wybite z powierzchni Księżyca (meteoryty księżycowe) oraz z powierzchni Marsa (meteoryty marsjańskie). W oficjalnej bazie *Meteoritical Bulletin Database* jest obecnie zarejestrowanych 73 457 meteorytów (dane z 27.01.2024).

Współcześnie meteoryty dzielimy na dwie podstawowe grupy związane z ich geologiczną ewolucją: meteoryty zdyferencjonowane oraz niezdyferencjonowane. Meteoryty zdyferencjonowane pochodzą z ciał macierzystych, na których intensywne i wydajne procesy geologiczne zmodyfikowały skład tworzących je skał i minerałów. Doprowadziło to do uformowania się na nich skorupy, płaszczka i metalicznego jądra. Meteoryty niezdyferencjonowane pochodzą z ciał, na których nie doszło do rozdzielania się materii (dyferencjacji), lecz tworzące je skały podlegały metamorfizmowi termicznemu i ciśnieniowemu, a liczne kolizje ich ciał macierzystych skutkowały tworzeniem brekcji. Meteoryty niezdyferencjonowane tworzą szeroki typ meteorytów kamiennych – należą do nich między innymi chondryty. Meteoryty tego typu mają skład pierwiastkowy zbliżony do składu fotosfery słonecznej, z wyjątkiem najbardziej lotnych pierwiastków [4]. W czasie swojego życia planetoidy (ciała macierzyste) podlegały różnym przemianom, które są podstawą współczesnej klasyfikacji meteorytów [5]; w naszych badaniach zajmujemy się jednak najstarszymi procesami, w wyniku których powstała omówiona niżej

klasyfikacja. Chondryty zwyczajne to najstarsze obiekty Układu Słonecznego, które w formie meteorytów docierają do powierzchni Ziemi. Powstały one około 4,5 miliarda lat temu. Badanie tych chondrytów dostarcza ważnych informacji na temat wciąż nie do końca poznanej wczesnej ewolucji naszego Układu Słonecznego [6, 7, 8].

Podstawą najstarszej klasyfikacji chondrytów zwyczajnych jest porównywanie zawartości żelaza. Na początku XX w. wprowadzono podział chondrytów zwyczajnych, wyróżniając trzy grupy: H (duża zawartość żelaza, ang. *high iron*), L (mała zawartość żelaza, ang. *low iron*) i LL (mała zawartość żelaza i mała zawartość metalu, ang. *low iron, low metal*). Pierwotnie klasyfikacja ta wynikała z badań chemicznych, na podstawie których określano całkowitą zawartość żelaza w meteorytach. W latach 60. XX w., badając minerały w meteorytach za pomocą mikros sondy elektronowej (EMP, ang. *electron microprobe*), określano zawartość fajalitu ($\text{Fe}^{2+}_2\text{SiO}_4$) w oliwinach i ferrosilitu ($\text{Fe}^{2+}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) w piroksenach. Na rys. 2 przedstawiono wykres zawartości ferrosilitu (Fs) w ortopiroksenach w stosunku do zawartości fajalitu (Fa) w oliwinach, wyznaczonych dla dużej populacji chondrytów zwyczajnych. Można zauważyć, że te dwa parametry dość dobrze różnicują wszystkie trzy wymienione grupy chondrytów zwyczajnych i mogą służyć jako kryterium przynależności do danej grupy. Dotychczas nie poznano dobrze mechanizmów odpowiadających za dyferencjację pierwiastków będących metalami (w tym żelaza), które są związane z powstawaniem różnych grup chondrytów zwyczajnych.



Rys. 2. Wykres zawartości ferrosilitu (Fs) w ortopiroksenach w funkcji zawartości fajalitu (Fa) w oliwinach (wyniki otrzymane dla 4712 chondrytów zwyczajnych) [9]

Wymienione wyżej trzy główne grupy chondrytów zwyczajnych (H, L i LL) są jeszcze dzielone na podstawie cech petrologicznych, które uwzględniają stopień zmian termicznych meteorytu. Typy petrograficzne utworzyły się już po powstaniu ciał macierzystych w wyniku zachodzenia procesów termicznych i chemicznych. Można wyodrębnić dwa podzbiory: chondryty zwyczajne zrównoważone (typ petrograficzny 4-7) i chondryty zwyczajne niezrównoważone (typ petrograficzny 3). W typie 3 (chondryty zwyczajne niezrównoważone) dominują chondry o wyraźnych granicach, natomiast oliwiny i pirokseny mają niejednorodny skład chemiczny. Typ ten jest uważany za najbardziej pierwotny. W wyższych typach petrograficznych coraz bardziej zacierają się granice chondr [10].

Mössbauerowskie badania chondrytów zwyczajnych

Duża zawartość żelaza w meteorytach jest przyczyną, dla której spektroskopia mössbauerowska izotopu ^{57}Fe stała się techniką często używaną do badania własności chemicznych tych obiektów. Metoda ta wykorzystuje oddziaływania nadształtne, którym podlegają jądra ^{57}Fe , dzięki czemu jest bardzo czuła na lokalne otoczenie atomów żelaza w badanych próbkach. Na podstawie analizy widma mössbauerowskiego można m.in. zidentyfikować związki chemiczne zawierające żelazo, które znajdują się w badanej próbce (nawet w małych ilościach), oznaczyć stosunek zawartości $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, a także określić zawartość żelaza stosując odpowiednią procedurę kalibracyjną.

Typowe widmo mössbauerowskie zrównoważonych chondrytów zwyczajnych składa się z dwóch dubletów związanych z krzemianami: oliwinem $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ i piroksenem $(\text{Mg,Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ oraz dwóch sekstetów związanych z magnetyczną fazą metaliczną (stopy żelazo-nikiel) i z troilitem (FeS). W meteorytach, które przebywają dłużej w warunkach ziemskich pojawiają się dodatkowe dublety reprezentujące związki żelaza trójwartościowego, będące efektem procesu wietrzenia. Stopy żelazo-nikiel i troilit są fazami mineralnymi, które mogą powstawać tylko w warunkach kosmicznych. Na rys. 3 pokazane są widma mössbauerowskie chondrytów zwyczajnych należących do grup: H, L i LL.

Identyfikacja różnych składowych widma (podwidm), pochodzących od różnych faz mineralnych, dokonywana jest na podstawie ich parametrów nadształtnych. Dublety będące sygnałem od faz paramagnetycznych opisujemy dwoma parametrami: przesunięciem izomerycznym (IS) i rozszczepieniem kwadrupolowym (QS) (oba te parametry wyrażane są w mm/s). W sekstetach, które są sygnałem od faz mineralnych zawierających żelazo uporządkowane magnetycznie, trzecim parametrem mössbauerowskim jest wartość wewnętrznego pola magnetycznego podawanego w teslach. Dla troilitu

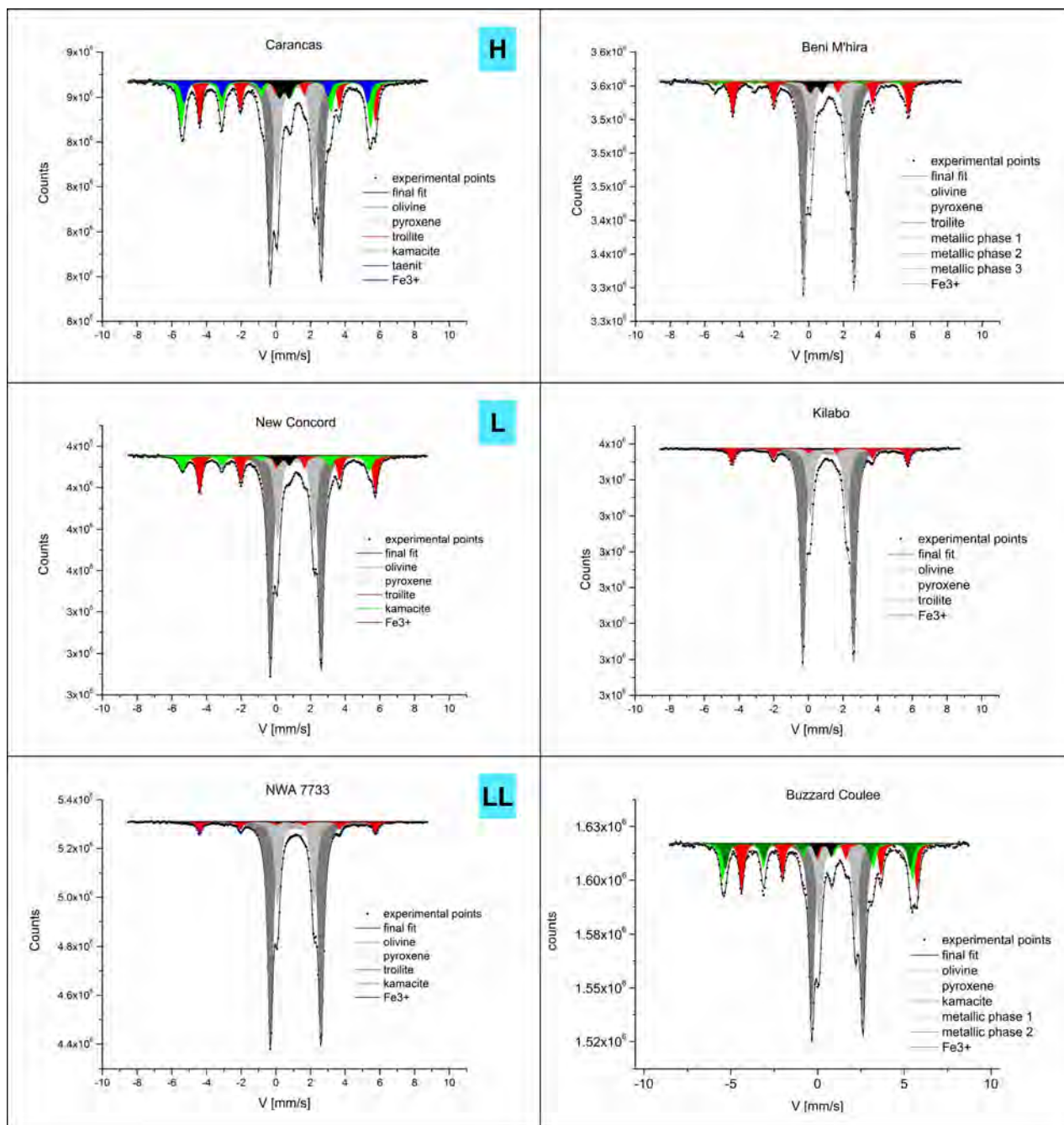
powinien być wyznaczany również dodatkowy parametr – kąt theta (θ), który jest kątem między główną osią gradientu pola elektrycznego i kierunkiem wewnętrznego pola magnetycznego. Z tego powodu widmo troilitu jest nietypowe i stosunkowo łatwo jest odróżnić je od składowych pochodzących od innych faz mineralnych. Na podstawie pola powierzchni, ograniczonej przez poszczególne składowe widma (podwidma), można oszacować proporcje pomiędzy udziałem żelaza w poszczególnych fazach reprezentujących te składowe.

Bardzo łatwo zauważyć, że widma mössbauerowskie chondrytów zwyczajnych zrównoważonych, sklasyfikowanych jako H, L i LL, charakteryzuje pewna systematyczność odnosząca się do proporcji pomiędzy powierzchniami składowych, związanych z czterema głównymi fazami mineralnymi: oliwinem, piroksenem, fazą metaliczną i troilitem. Aby przekonać czytelników, jak zauważalnie różne są widma pochodzące od meteorytów z różnych grup, na rys. 3 po lewej stronie pokazane zostały przykładowe widma chondrytów zwyczajnych H, L oraz LL, a po prawej stronie trzy widma innych chondrytów zwyczajnych bez podania, do jakiej grupy zostały zaklasyfikowane. Identyfikacja tych meteorytów jako H, L lub LL nie będzie trudna, jeśli porównamy proporcje poszczególnych składowych widm po obu stronach rysunku.

Wykorzystując tego typu obserwacje laboratoria mössbauerowskie w Kanpur, Jekaterinburgu i Canberze zaproponowały metodę klasyfikacji chondrytów zwyczajnych na podstawie wykresów typu 2D przedstawiających różne kombinacje powierzchni widm spektralnych, wyrażonych jako procent powierzchni całego widma (rys. 4). Metody te były jakościowe i subiektywne; ich opis można znaleźć w pracy [11].

Nasz zespół postanowił opracować obiektywną metodę ilościową, wykorzystując analizę czterech głównych faz mineralnych widocznych w widmie mössbauerowskim. Artykuł o tej metodzie, nazwanej przez nas 4M (od angielskojęzycznych terminów *meteorites*, *Mössbauer spectroscopy*, *multidimensional discriminant analysis*, *Mahalanobis distance*) został opublikowany w 2019 [9].

W metodzie 4M badana próbka zrównoważonego chondrytu zwyczajnego jest opisywana wektorem [ol (oliwin), pyr (piroksen), met (stop FeNi), tr (troilit)], którego 4 składowe stanowią udziały procentowe powierzchni podwidm mössbauerowskich związanych z oliwinem, piroksenem, metalem i troilitem, co odpowiada w przybliżeniu procentowemu rozkładowi żelaza w tych czterech fazach. Znając wartości składowych tego wektora możemy obliczyć jego odległość od każdego z trzech klastrów (H, L i LL), stworzonych z wykorzystaniem reprezentatywnej bazy danych mössbauerowskich. Na przykład klaster H składa się z wektorów typu [ol, pyr, met, tr] utworzonych na podstawie mössbauerowskich pomiarów chon-



Rys. 3. Widma mössbauerowskie trzech zrównoważonych chondrytów zwyczajnych: Carancas – grupa H, New Concord – grupa L, NWA 7730 – grupa LL oraz testowanych próbek: meteoryt Beni M'hira (grupa L), meteoryt Kilabo (grupa LL) i Meteoryt Buzzard Coulee (grupa H)

drytów zwyczajnych z grupy H. Podobnie tworzone są klastry L i LL. Ze względu na własności wektorów bazy, postanowiliśmy wyznaczać odległość badanej próbki od klastrów grup H, L i LL korzystając z odległości Mahalanobisa [15]. Odległość Mahalanobisa nie jest wielkością intuicyjnie oczywistą, dlatego też została wprowadzona wielkość określająca podobieństwo badanej próbki do klastra grupy H, L lub LL. Jest to *poziom podobieństwa* zdefiniowany poniższymi wzorami

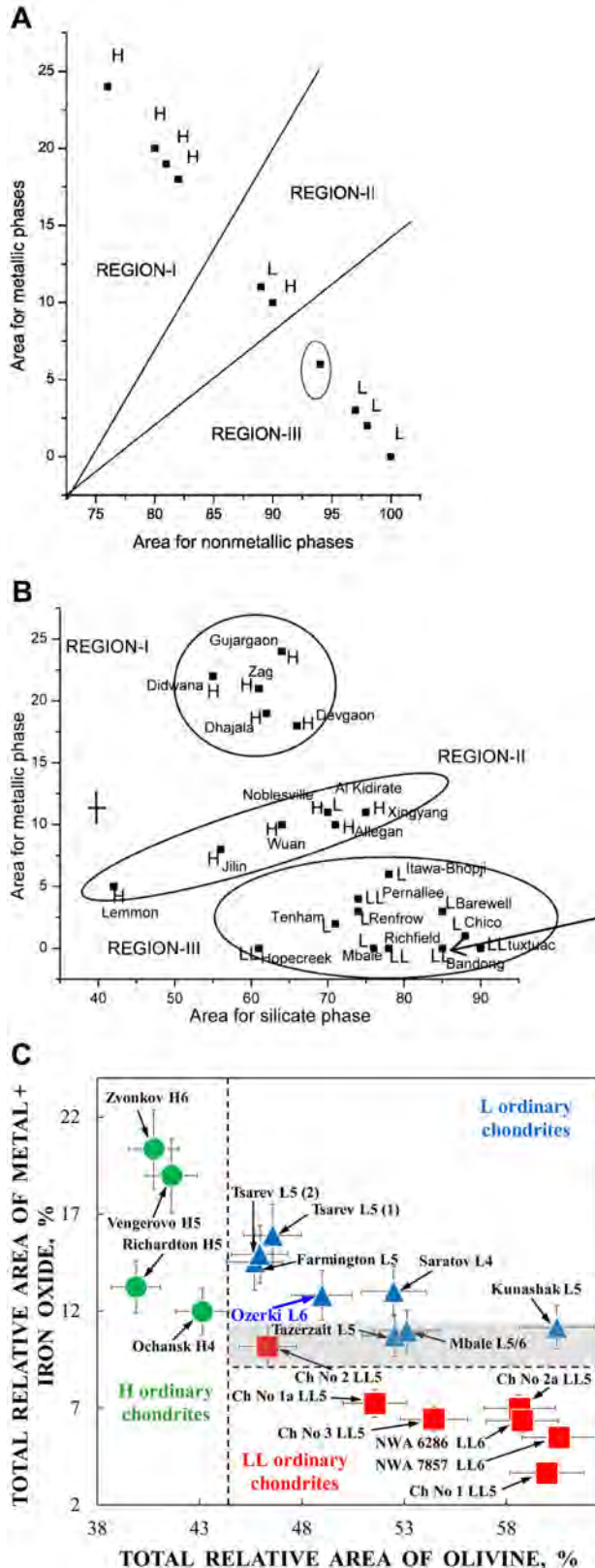
$$S_{\text{cluster}} = (1 - 2P(y \leq d_M, s_{\text{aver}}))100\%,$$

$$P(y \leq d_M; s_{\text{aver}}) = \int_0^{d_M} \frac{1}{s_{\text{aver}} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2s_{\text{aver}}^2}} dy,$$

gdzie d_M – odległość Mahalanobisa badanych punktów od konkretnego klastra, s_{aver} – średnia wariancja wielowymiarowego klastra.

W pracy [16] podany jest konkretny przykład zastosowania metody 4M do klasyfikacji meteorytu Villalbeto de la Pena, który spadł w Hiszpanii w roku 2004. Kilka lat później grupa mössbauerowska z Hiszpanii starała się sklasyfikować badany meteoryt na podstawie wspomnianych metod jakościowych, analizując wykresy typu 2D.

Próba ta, opisana w artykule [17], nie powiodła się. Natomiast zastosowanie metody 4M do określenia grupy, do jakiej należy badany meteoryt, przy wykorzystaniu danych z tej publikacji, dało poprawny wynik (tab. 1).



Rys. 4. Próby klasyfikowania chondrytów zwyczajnych na podstawie powierzchni spektralnych poszczególnych składowych wyznaczonych z widm mössbauerowskich [12, 13, 14]

Tab. 1. Rozkład procentowy żelaza w czterech głównych fazach meteorytu Villalbeto de la Pena [17]

Oliwin [%]	Piroksen [%]	Metal [%]	Troilit [%]
60,0	24,6	4,3	11,1

Na podstawie powyższych danych obliczono poziomy podobieństwa przedstawione w tab. 2. Wyniki te uzyskano wykorzystując dane z bazy aktualnej w 2021 [35], tj. w chwili pisania artykułu [9]. Poziom podobieństwa do klastra L, wyznaczone za pomocą metody 4M, jest zdecydowanie największy, więc wyniki te potwierdzają, że badany meteoryt należy do grupy L, co jest zgodne z rezultatem określonym za pomocą klasycznej metody klasyfikacji.

Tab. 2. Poziom podobieństwa meteorytu Villalbeto de la Pena do różnych grup chondrytów zwyczajnych

Poziom podobieństwa do grupy		
H	L	LL
8,3%	44,0%	19,9%

Istotnym elementem metody 4M jest baza danych opisująca klastry H, L i LL [35]. Klaster H powstał na podstawie analizy 32 mössbauerowskich widm chondrytów zwyczajnych z grupy H, klaster L – 31 widm chondrytów zwyczajnych z grupy L, a klaster LL – 24 widm chondrytów zwyczajnych z grupy LL. W tabeli 3 podane są wielkości charakteryzujące klastry (wartości średnie i niepewności parametrów): oliwin (ol), piroksen (pir), metal (met) i troilit (tr).

Próbki meteorytów poddawane pomiarom mössbauerowskim na PW zwykle mają masę od 50 mg do 160 mg. Sproszkowane umieszczane są w specjalnych uchwytach (o średnicy czynnej 1,4 cm). Przygotowane w ten sposób próbki nie zawsze spełniają założenia przybliżenia cienkiego absorbentu, jednak nie ma to wpływu na skuteczność metody 4M zastosowanej do klasyfikacji badanych chondrytów, co zostało wykazane w pracy [18].

W widmie mössbauerowskim chondrytów zwyczajnych niezrównoważonych obserwuje się fazy mineralne występujące także w zrównoważonych chondrytach zwyczajnych, takie jak oliwin, piroksen, troilit, metal. Oprócz tych znanych już nam faz mineralnych można zaobserwować wyraźny dublet [19], który do tej pory był przez nas interpretowany jako efekt wietrzenia. Dublet ten jest związany z powstawaniem krzemianów warstwowych.

W przyszłości będziemy się starali metodę 4M zaadaptować również do badań niezrównoważonych chondrytów zwyczajnych.

Tab. 3. Zakresy wartości i wartości średnie (wraz z wariancjami) powierzchni pod podwidmami związanymi z czterema głównymi fazami mineralnymi (wyrażone w procentach całej powierzchni widma), zebrane w bazie danych 87 mössbauerowskich pomiarów zrównoważonych chondrytów zwyczajnych z grup H, L i LL ([35], baza dostępna pod adresem <http://4m.woreczko.pl/all.php>)

Faza mineralna	H (liczebność: 32)		L (liczebność: 31)		LL (liczebność: 24)	
	Zakres wartości	Wartość średnia	Zakres wartości	Wartość średnia	Zakres wartości	Wartość średnia
Oliwin	22,4-48,0	37,4±6,1	38,7-60,5	48,9±5,0	50,0-74,0	60,6±6,2
Piroksen	17,2-33,0	24,0±4,2	18,0-26,7	22,7±2,5	13,6-32,9	23,3±5,2
Metal	9,0-35,1	18,9±7,9	4,6-16,1	9,3±3,4	0,0-7,8	2,7±2,1
Troilit	11,3-23,0	16,2±2,5	7,6-22,4	15,5±2,9	3,7-15,4	10,7±3,2

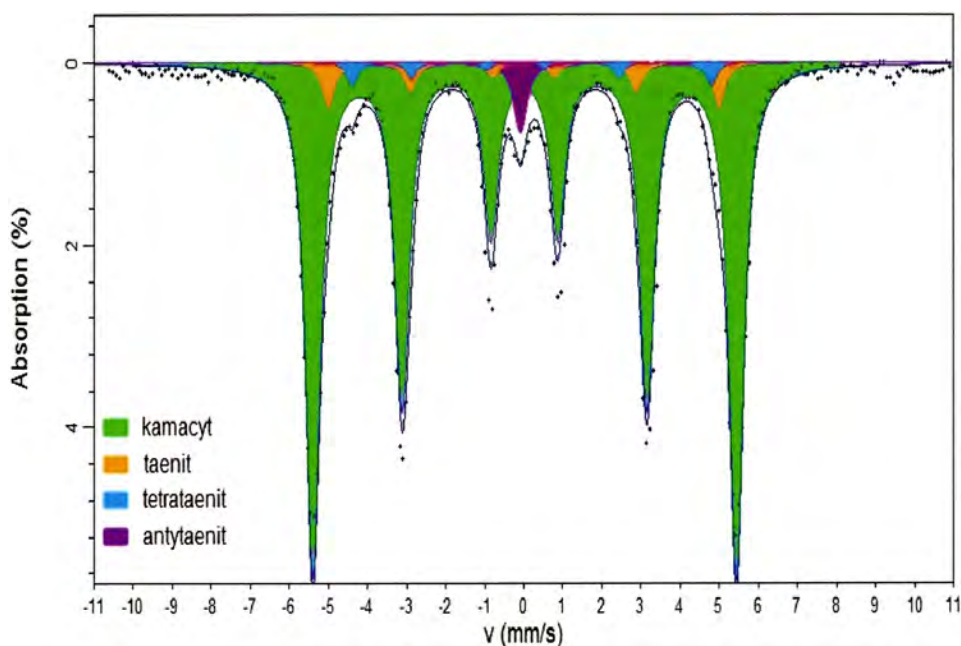
Nowe minerały w meteorycie Morasko

Meteoryt Morasko to nazwa fragmentów meteoroidu, który rozpadł się w atmosferze kilka tysięcy lat temu. Jego elementy spadły na tereny, które obecnie są północną częścią Poznania, a przed laty były małą osadą o nazwie Morasko. Jest to meteoryt żelazny, którego części wciąż są odnajdowane na terenach rezerwatu przyrody Meteoryt Morasko. Całkowita masa odnalezionych fragmentów wynosi ponad 1 tonę. Meteoryt ten był obiektem badań wielu laboratoriów [20, 21, 22]. Uśredniony skład chemiczny meteorytu Morasko jest następujący: żelazo 93%, nikiel 6,56%, kobalt 0,46%, miedź 130 ppm (ang. *parts per million*), gal 102 ppm, german 500 ppm, arsen 11,5 ppm, wolfram 1,7 ppm, złoto 1,47 ppm, iryd 1,0 ppm. Natomiast jego główny skład mineralny to: kamacyt, taenit, troilit, grafit, schreibersyt, rhabdyt, cohenit; najczęstsze minerały akcesoryczne to whitlockit, sfaleryt, moraskoit i czochralskit.

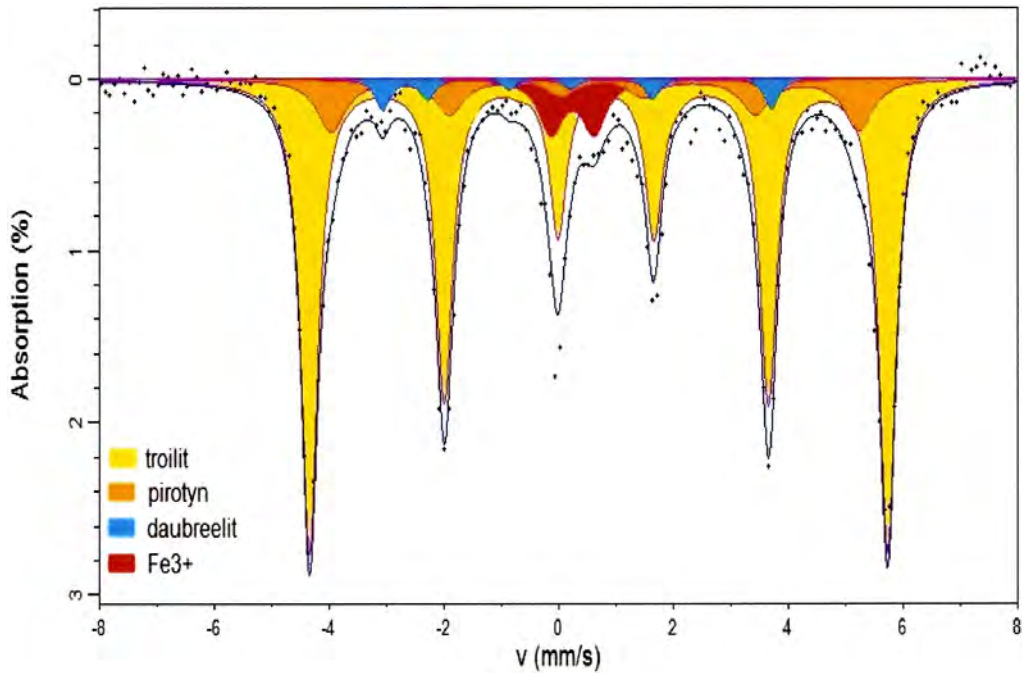
Postanowiliśmy sprawdzić, czy w meteorycie Morasko występują jeszcze inne minerały zawierające że-

lazo. W tym celu zostały przygotowane trzy próbki zawierające głównie wyizolowany kamacyt, troilit i taenit. W widmach mössbauerowskich tych próbek, otrzymanych w temperaturze pokojowej, zidentyfikowano dodatkowe minerały: tetrataenit, antytaenit i daubreelit. Widma mössbauerowskie wyizolowanego kamacytu i wyizolowanego troilitu przedstawione są na rys. 5 i rys. 6, a wyznaczone na ich podstawie parametry mössbauerowskie w tab. 4.

Szczegółowe badania mössbauerowskie [23] wyizolowanych frakcji mineralnych meteorytu Morasko ujawniły współistnienie kilku faz z układu Fe-Ni, a zwłaszcza paramagnetycznej fazy o dużej zawartości niklu. Warto zaznaczyć, że tetrataenit i antytaenit posiadają zbliżone parametry sieciowe, dlatego mogły zostać jednoznacznie zidentyfikowane jedynie metodą spektroskopii mössbauerowskiej ze względu na paramagnetyczny charakter fazy antytaenitu, którą w widmie reprezentuje dobrze wyodrębniona pojedyncza linia. Taka identyfikacja została wykonana po raz pierwszy dla meteorytu żelaznego znalezionego w Polsce.



Rys. 5. Widmo mössbauerowskie próbki zawierającej wyizolowaną fazę kamacytu [23]



Rys. 6. Widmo mössbauerowskie próbki zawierającej wyizolowaną fazę siarczkową [23]

Tab. 4. Parametry mössbauerowskie i procentowa zawartość faz mineralnych w próbkach trzech wyizolowanych faz: kamacytu, troilitu i taenitu [23]

Próbki wyizolowane	Minerał	IS [mm/s]	QS [mm/s]	H[T]	θ [°]	Zawartość [%]
Kamacytu	Kamacyt	$0,02 \pm 0,01$	$0,00 \pm 0,01$	$33,6 \pm 0,1$	–	87
	Taenit	$0,00 \pm 0,02$	$0,00 \pm 0,01$	$31,0 \pm 0,01$	–	7
	Tetrataenit	$0,00 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,02$	$28,5 \pm 0,01$	–	3
	Antitaenit	$0,08 \pm 0,02$	–	–	–	3
Troilitu	Troilit	$0,76 \pm 0,01$	$-0,84 \pm 0,06$	$30,8 \pm 0,01$	48 ± 9	76
	Pirotyn	$0,7 \pm 0,07$	$0,25 \pm 0,06$	$28,5 \pm 0,07$	48 ± 9	14
	Fe ³⁺	$0,25 \pm 0,07$	$0,75 \pm 0,11$	–	–	6
	Daubreelit	$0,00 \pm 0,09$	$0,65 \pm 0,15$	$21,0 \pm 0,07$	–	4
Taenitu	Taenit (uporządkowany)	$0,14 \pm 0,09$	$0,05 \pm 0,15$	$30,4 \pm 0,7$	–	2
	Taenit (nieuporządkowany)	$0,06 \pm 0,03$	$-0,12 \pm 0,06$	$34,0 \pm 0,02$	–	12
	Tetrataenit	$0,00 \pm 0,01$	$0,50 \pm 0,09$	$29,0 \pm 0,02$	–	7
	Antytaenit	$-0,17 \pm 0,04$	–	–	–	8
	Cohenit	$0,20 \pm 0,01$	$0,65 \pm 0,08$	$21,0 \pm 0,1$	–	64

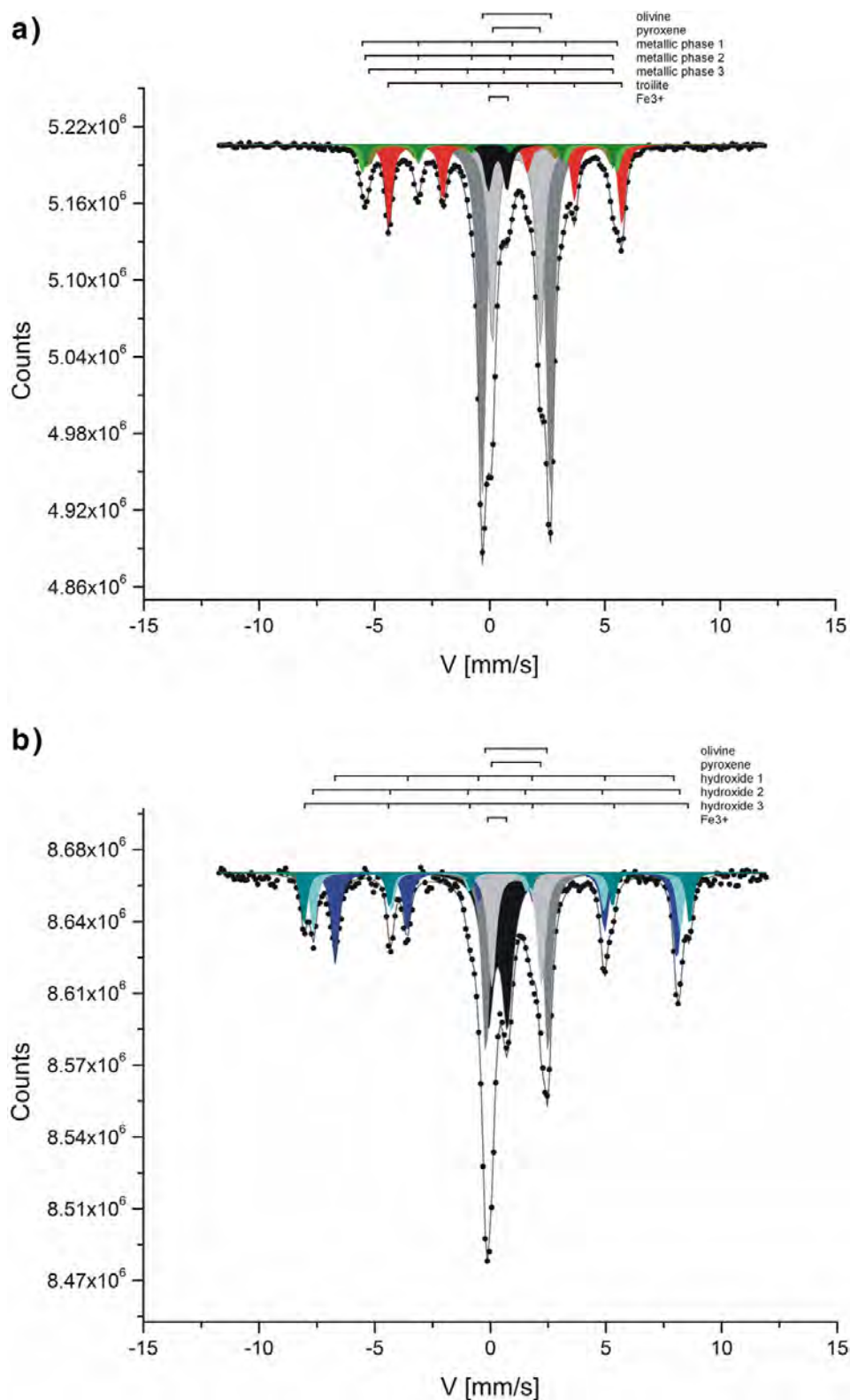
Odróżnianie prawdziwych meteorytów od skał meteorytopodobnych

Dosyć często zdarza się, że do naszego laboratorium zgłaszają się osoby z prośbą o zbadanie skały, o której sądzą, że może być meteorytem. Omówimy cztery takie skały, z których dwie zostały już zarejestrowane jako prawdziwe meteoryty, a dwie pozostałe okazały się próbkami meteorytopodobnymi (ang. *meteorwrong*).

Meteoryt Pułtusk, to obiekt, który rozpadł się w atmosferze, a następnie spadł w postaci deszczu meteory-

towego (30.01.1868). Fragmenty tego meteorytu do dziś znajdują się na bardzo dużym obszarze w okolicy Pułtusk. Całkowita masa odnalezionych fragmentów wynosi kilkaset kilogramów. Meteoryt Pułtusk został zarejestrowany jako chondryt zwyczajny typu H5.

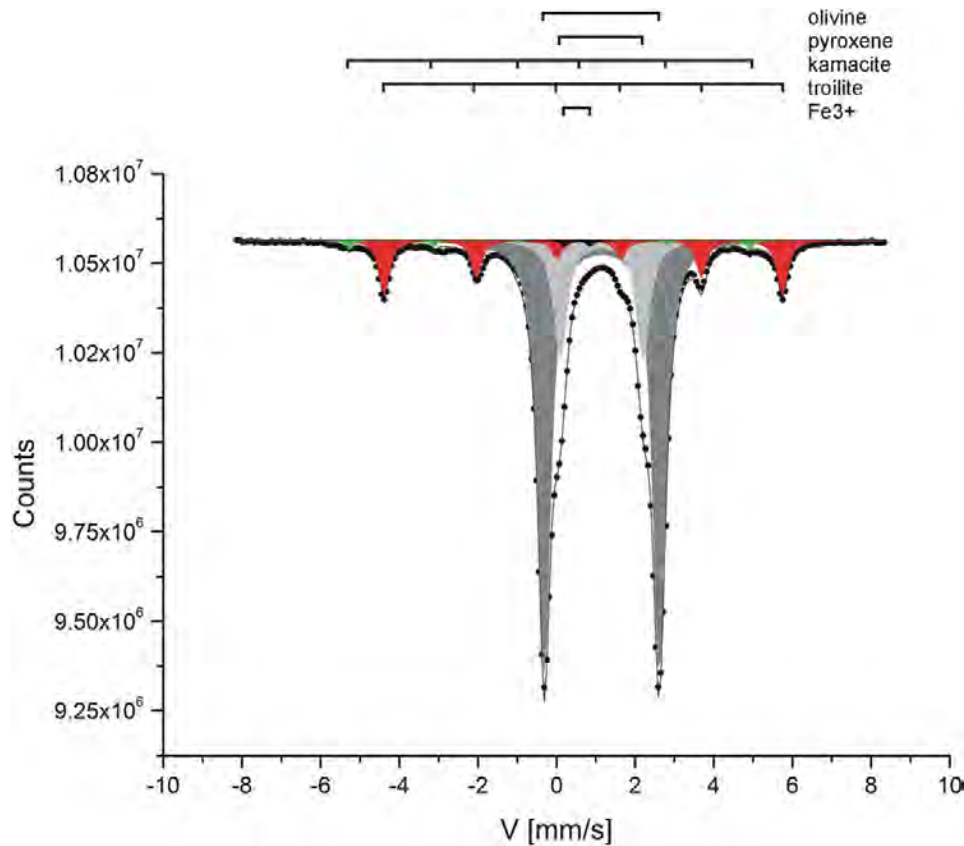
Jedną ze skał znalezionych w pobliżu miejsca upadku meteorytu Pułtusk przekazano nam do identyfikacji (próbka nr 1). Na rys. 7 widoczne są dwa widma mössbauerowskie: widmo zweryfikowanej wcześniej próbki meteorytu Pułtusk (a) i widmo fragmentu przekazanego



Rys. 7. Widmo mössbauerowskie meteorytu Pułtusk (a) oraz skały znalezionej w pobliżu Pułtuska – próbki nr 1 (b) [24]

nam do badania (b). W zweryfikowanej próbce meteorytu Pułtusk zidentyfikowano podwidma pochodzące od oliwinu, piroksenu, trzech metali, troilitu i żelaza trójwartościowego (rys. 7a). Obecność podwidm metali i troilitu świadczy o tym, że próbka ta pochodzi z ko-

smosu. W drugim widmie przekazanej nam do badania próbki stwierdzono podwidma pochodzące od oliwinu, piroksenu, trzech różnych wodorotlenków oraz żelaza trójwartościowego (rys. 7b). Jest to typowe widmo silnie zwietrziałej skały ziemskiej.



Rys. 8. Widmo mössbauerowskie fragmentu meteorytu, który spadł w pobliżu Leoncina – próbka nr 2 [24]

Na rys. 8 pokazano widmo mössbauerowskie małego fragmentu meteorytu, który spadł na Ziemię w sierpniu 2012 w okolicy miejscowości Leoncin (próbka nr 2). Meteoryt ten był niewielkich rozmiarów (ciężar 111 g), a cała powierzchnia znalezionej próbki była pokryta skorupą obtopieniową, co stanowiło dodatkowy argument świadczący o tym, że obiekt ten jest meteoritem. W widmie mössbauerowskim tej próbki można zidentyfikować metal, troilit, oliwin i piroksen. Obecność podwidm metali i troilitu jest dowodem na to, że skała z Leoncina pochodzi z kosmosu. Zastosowanie metody 4M identyfikuje ten meteoryt jako chondryt zwyczajny z grupy LL.

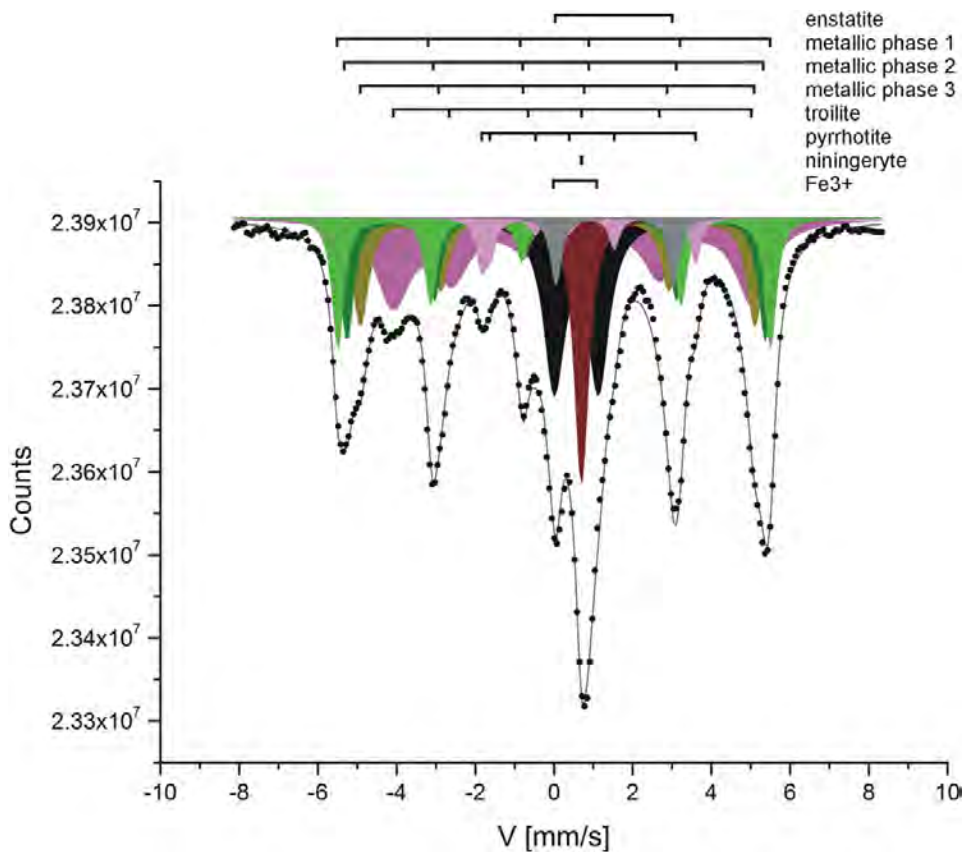
Kolejnym przedmiotem badań był okaz kupiony na giełdzie meteorytowej w Niemczech – próbka nr 3. Widmo mössbauerowskie fragmentu tego okazu pokazane jest na rys. 9. Można w nim zaobserwować podwidma pochodzące od 3 faz metalicznych, troilitu, pirotynu, niningerytu i enstatytu. Identyfikacja takich podwidm przemawia zdecydowanie za tym, że jest to obiekt pochodzenia kosmicznego. Po przeprowadzeniu dodatkowych badań okaz ten został zarejestrowany jako achondryt enstatytowy o nazwie NWA 13266.

Obiekt, który spadł gdzieś w Europie – taką informację otrzymaliśmy od właścicieli próbki nr 4, której widmo mössbauerowskie zostało przedstawione na rys. 10. W tej próbce zidentyfikowaliśmy pięć faz mi-

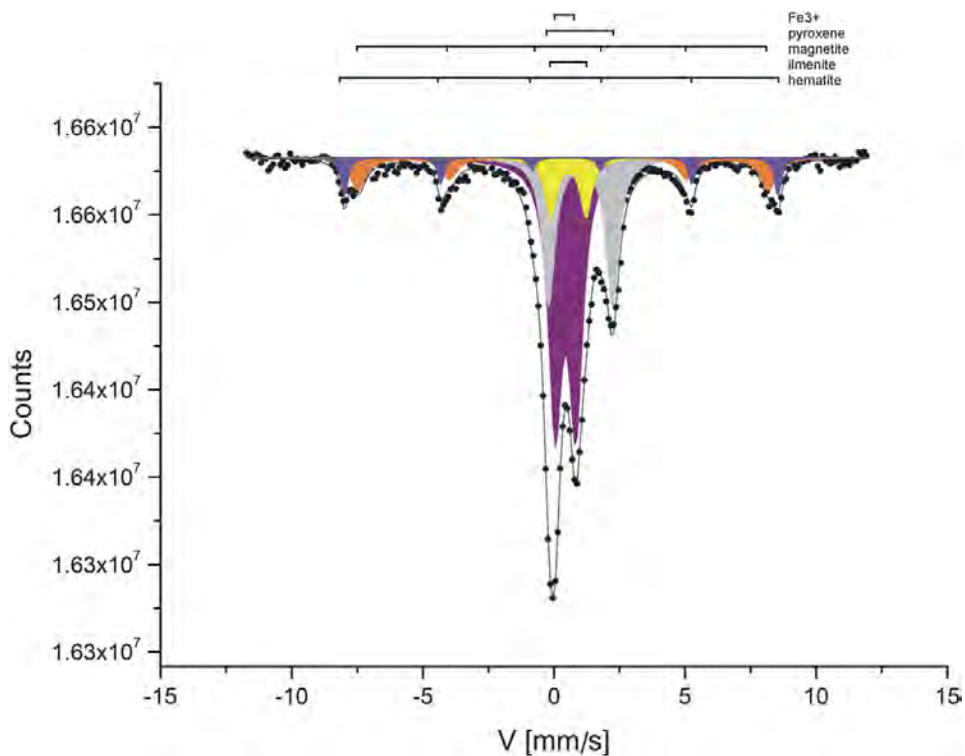
neralnych: piroksen, magnetyt, ilmenit, hematyt i dwulet żelaza trójwartościowego, który stanowi ponad 45% całkowitej powierzchni spektralnej. Taki skład widma mössbauerowskiego nie świadczy o kosmicznym pochodzeniu próbki. Nawet po przyjęciu założenia, że mamy do czynienia z próbką achondrytu, nie jest możliwe wyjaśnienie bardzo wysokiej zawartości żelaza trójwartościowego w obiekcie, którego spadek był obserwowany zaledwie kilka lat temu.

Badania meteorytów Baszkówka, Sołtmany, Allende oraz El Hammami

W opracowaniach widm mössbauerowskich meteorytu Baszkówka (był to pierwszy meteoryt badany przez naszą grupę) największym problemem było znalezienie poprawnych parametrów opisujących podwidmo troilitu. Wartości rozszczepienia kwadrupolowego zmieniały się bardzo gwałtownie, wartości χ^2 nie były satysfakcjonujące, a punkty doświadczalne bardzo złośliwie zbaczały poza krzywe teoretyczne. Przegląd literatury też nam w niczym nie pomógł. Wyniki ostatecznych dopasowań mössbauerowskich parametrów troilitu otrzymanych dla 19 meteorytów w 9 różnych laboratoriach wykazywały niezrozumiały rozrzut [25]. Pomogli nam Rivka Bauminer i Israel Nowik – współpracownicy z Racah Institute



Rys. 9. Widmo mössbauerowskie próbki kupionej na gieldzie meteorytowej w Niemczech – próbka nr 3 [24]



Rys. 10. Widmo mössbauerowskie obiektu, który spadł w Europie – próbka nr 4 [24]

of Physics w Jerozolimie. Podpowiedzieli, że troilit może być takim egzotycznym (kosmicznym) kryształem, w którym główna oś gradientu pola elektrycznego nie jest współliniowa z kierunkiem wewnętrznego pola magnetycznego. Przegląd literaturowy potwierdził to przypuszczenie [26]. Szczęśliwe zakończenie nastąpiło dzięki Israelowi Nowikowi, który udostępnił nam swój program dopasowujący widma mössbauerowskie przy uwzględnieniu kąta theta (θ), to znaczy kąta między główną osią gradientu pola elektrycznego a kierunkiem wewnętrznego pola magnetycznego. Wiedząc, że wartość kąta theta zależy od domieszek, które mogą być różne w ciałach macierzystych różnych meteorytów, postawiliśmy śmiałą hipotezę, że kąt theta może stać się parametrem wskazującym odpowiednie ciała macierzyste. Aby sprawdzić tę hipotezę, postanowiliśmy przeprowadzić badania mössbauerowskie 6 meteorytów. Dla 3 z nich kąt theta miał wartość $(61 \pm 1)^\circ$, a dla 3 pozostałych $(90 \pm 10)^\circ$. Kąt theta 61° otrzymaliśmy dla 2 meteorytów, o których wiadomo było, że mogą pochodzić z tego samego ciała macierzystego. Była to Baszkówka i Mt. Tazerzait. Przez jakiś czas sądziliśmy, że jesteśmy na dobrym tropie. Niestety okazało się, że problem jest bardziej skomplikowany ze względu na niejednoznaczność teoretycznych rozwiązań podających wartość kąta theta.

Transmisyjna spektroskopia mössbauerowska żelaza została wykorzystana do przeprowadzenia badań skorupy obtopieniowej meteorytu Sołtmany [27], która utworzyła się podczas jego przelotu przez atmosferę ziemską. Wyniki wykazały, że skład mineralny skorupy obtopieniowej jest zbliżony do składu mineralnego wnętrza meteorytu, tj. zawiera oliwin, piroksen, kamacyt, taenit, troilit i antytaenit o częściowo nieuporządkowanej strukturze, znaleziony po raz pierwszy w chondrycie Sołtmany. Stwierdzono zatem, że krótki czas przejścia meteorytu przez atmosferę i słaba przewodność cieplna skał chondrytowych powodują, że topienie ablacyjne odbywa się w wąskiej zewnętrznej strefie meteorytu, a w głębszej strefie skorupy obtopieniowej nie zachodzą istotne procesy rekrytalizacji, które mogłyby spowodować powstanie nowych faz mineralnych.

Meteoryty Allende oraz El Hammami badane były przez grupę mössbauerowską z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego [2, 3]. W przypadku chondrytu zwyczajnego El Hammami badania mössbauerowskie wykazały zawartość faz mineralnych: oliwinu, piroksenu i troilitu, jak również fazy metalicznej kamacytu, natomiast dla chondrytu węglatego Allende nie zaobserwowano obecności metalu, a żelazo występowało głównie w oliwinach. W obu meteorytach znaleziono również produkty wietrzenia w formie utlenionego żelaza Fe^{3+} , które stanowiło od 6% do 13% żelaza w badanych próbkach.

Misje kosmiczne i plany na przyszłość

Pierwszy pomysł wysłania na Marsa spektrometru mössbauerowskiego był opublikowany w 1988 [28]. Wkrótce, w ramach projektu naukowców z Centrum Badań Kosmicznych PAN w Warszawie, na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego powstał prototyp spektrometru Marmos [28, 29, 30].

Sprzęt przeznaczony do pracy w ramach misji kosmicznej powinien spełniać rygorystyczne wymagania i ograniczenia związane z warunkami, w jakich ma działać. W szczególności dotyczą one masy urządzeń, zużycia energii, odporności na wstrząsy, przeciążenia, zmiany ciśnienia i temperatury oraz promieniowania kosmicznego. Spektrometr mössbauerowski powinien móc badać próbki o różnym kształcie, a to wyklucza wykonywanie pomiarów w geometrii transmisyjnej. Zaprojektowany Marmos miał zatem pracować w geometrii rozproszeniowej, co pociągało za sobą konieczność użycia źródła promieniowania o aktywności 250–500 mCi. Należało również uwzględnić problemy związane z koniecznością izolacji spektrometru od wibracji podczas jego pracy, niewielkimi w tamtym czasie rozmiarami pamięci urządzeń zbierających i przetwarzających dane oraz bardzo ograniczoną szybkością przesyłania informacji.

Rozwój technologiczny umożliwiający miniaturyzację sprzętu i stopniowe rozwiązywanie wszystkich powyższych problemów sprawił, że pod koniec lat 90. XX w. międzynarodowy zespół naukowców pracujących pod kierunkiem Göstara Klingelhöfera na uniwersytecie Gutenberga w Moguncji w Niemczech skonstruował spektrometr MIMOS II (Miniaturisiertes Mössbauer Spektrometer) [31, 32]. MIMOS II cechował się małymi wymiarami ($5 \times 5 \times 9$ cm), ciężarem 400 g i poborem mocy 1 W oraz wyposażony był w źródło promieniowania gamma o początkowej aktywności 150 mCi. W styczniu 2004 w ramach misji MER (Mars Exploration Rover), prowadzonej przez Amerykańską Agencję Kosmiczną, dwie sondy zawierające jednakowe egzemplarze spektrometru umieszczone na łazikach Spirit i Opportunity wylądowały po przeciwnych stronach marsjańskiego globu, gdzie rozpoczęły badania gleby i skał zarówno powierzchniowych, jak i wydobywanych w wyniku wierceń. Pierwszy z nich realizował swoją misję do 2010, natomiast drugi aż do 2019, co znacznie przekroczyło planowany termin. Pomiarы mössbauerowskie wykonywane były znacznie krócej (około 1000 dni) ze względu na malejącą z czasem aktywność źródła promieniowania gamma. Dane z pomiarów wykonanych podczas misji MER są dostępne w oryginalnej formie w Internecie na stronie Planetary Data System. Na podstawie tych danych na Politechnice Warszawskiej powstał katalog widm mössbauerowskich zebranych przez łazik Opportunity [33] dla różnych próbek, w zakresie temperatur 200–280 K.

Sukces tej misji kosmicznej [32, 34] zachęcił niektóre laboratoria do przygotowania planów wysłania podobnego spektrometru mössbauerowskiego na powierzchnię wybranych planetoid. Zespół polski, we współpracy z pracownią mössbauerowską Uniwersytetu Palackiego w Ołomuńcu, rozpoczął prace nad takim zmodyfikowaniem metody 4M, aby można było z niej korzystać w czasie misji kosmicznych. Jest oczywiste, że wówczas pomiary mogą być przeprowadzane tylko w geometrii odbiciowej (wstecznego rozproszenia, ang. *backscattering*). Wykonano wstępne badania, które polegały na

porównaniu pomiarów mössbauerowskich w geometrii transmisyjnej i odbiciowej dla dwóch próbek meteorytu Pułtusk. Wyniki tych pomiarów oraz wykorzystanie ich do metody 4M przedstawiono w tab. 5. Można zauważyć, że dla obu pomiarów poziom podobieństwa jest największy do grupy H, co jest zgodne z grupą określoną klasyczną metodą klasyfikacji. Rezultaty są bardzo obiecujące, jednak dla pełnej weryfikacji należy przeprowadzić analizę znacznie większej liczby różnych próbek meteorytowych, co mamy w naszych obecnych planach badawczych.

Tab. 5. Porównanie wyników identyfikacji meteorytu Pułtusk metodą 4M na podstawie pomiarów mössbauerowskich wykonanych w geometrii transmisyjnej i odbiciowej

Meteoryt (geom. pomiaru)	Grupa	Minerał				Odległość Mahalanobisa			Podobieństwo			Przynależność wg metody 4M
		ol	pyr	met	tr	H	L	LL	H	L	LL	
Pułtusk (transmisyjna)	H	38,0	23,8	16,0	16,4	1,20	2,87	6,94	71,08%	23,70%	0,60%	H
Pułtusk (odbiciowa)	H	32,0	20,1	36,5	8,7	3,41	9,11	22,48	29,04%	0,02%	0,00%	H

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować członkom Polskiego Towarzystwa Meteorytowego za udostępnienie próbek do badań i wsparcie naukowe.

Literatura

- [1] Gałązka-Friedman J., et al., 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 1996.
- [2] Zarek W., et al., Mossbauer study of the El Hammami olivine-bronzite meteorite. *Nukleonika*, 49(suppl. 3), 2004, 59-62.
- [3] Ludwig A., et al., The Investigations of chondritic meteorites by X-ray diffraction and Mössbauer effect methods, *Acta Physica Polonica A*, 100(5), 2001, 761-765.
- [4] Grady M.M., et al., *Atlas of meteorites*, Cambridge University Press, Cambridge 2014.
- [5] McSween H.Y. Jr, Huss G.R., *Cosmochemistry*, Cambridge University Press, Cambridge 2010, 482-517.
- [6] Hutchison R., et al., *Chemical and Isotopic Synthesis*, Series: Cambridge Planetary Science, Cambridge University Press, Cambridge 2006.
- [7] Wood J., The chondrite types and their origins. In *Chondrites and the protoplanetary disk*, edited by Krot A. N., Scott E. R. D., Reipurth B., ASP conference series, 341, San Francisco, California: Astronomical Society of the Pacific, 2005, 953-971.
- [8] Liffman K., Workshop on Chondrites and the Protoplanetary Disk Kaua'i, Hawai'i, 2004, *Meteoritics and Planetary Science*, 41(1), 2006, 3-6.
- [9] Woźniak M., et al., Application of Mössbauer spectroscopy, multidimensional discriminant analysis, and Mahalanobis distance for classification of equilibrated ordinary chondrites, *Meteoritics and Planetary Science*, 54, 2019, 1828-1839.
- [10] Łuszczek K., *Chondryty zwyczajne i ich ciała macierzyste*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2021.
- [11] Gałązka-Friedman J., et al., Application of Mössbauer spectroscopy for classification of ordinary chondrites – different database and different methods, *Hyperfine Interactions*, 11, 2020, 241.
- [12] Verma H.C. et al., Mössbauer spectroscopic studies of an oxidized ordinary chondrite fallen at Itawa-Bhopji. India, *Hyperfine Interactions*, 142, 2002, 643-652.
- [13] Verma H.C., et al., Systematics of Mössbauer absorption areas in ordinary chondrites and applications to a newly fallen meteorite in Jodhpur. India, *Meteoritics and Planetary Science*, 38, 2003, 963-967.
- [14] Oshtrakh M.I., et al., Variability of Chelyabinsk meteoroid stones studied by Mossbauer spectro-

- spectroscopy and X-ray diffraction, *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 219, 2019, 206-224.
- [15] Mahalanobis P.C., On the generalized distance in statistics, *Proceedings of the National Institute of Sciences of India*, 2, 1936, 49-55.
- [16] Gałązka-Friedman J., et al., 4M method – new application of Mössbauer spectroscopy to classification of meteorites. How it works?, *Hyperfine Interaction*, 242(55), 2021.
- [17] Llorca J., et al., The Villalbeto de la Pena meteorite fall: III. Bulk chemistry, porosity, magnetic properties, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy and Raman spectroscopy, *Meteoritics and Planetary Science*, 42(suppl. 8), 2007, A177-A182.
- [18] Jakubowska M., et al., The influence of sample thickness on results of Mössbauer spectroscopy of ordinary chondrites and their classification, *Hyperfine Interactions*, 245(1), 2024, 1-13.
- [19] Menzies O.N., et al., A Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction study of ordinary chondrites: Quantification of modal mineralogy and implications for redox conditions during metamorphism, *Meteoritics and Planetary Science*, 40, 2005, 1023-1042.
- [20] Karwowski Ł., et al., Moraskoite, $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)\text{F}$, a new mineral from the Morasko IAB-MG iron meteorite (Poland), *Mineralogical Magazine*, 79(2), 2015, 387-398.
- [21] Pilski A.S., et al., Low-Ir IAB irons from Morasko and other locations in central Europe: One fall, possibly distinct from IAB-MG, *Meteoritics and Planetary Science*, 48(12), 2013, 2531-2541.
- [22] Karwowski Ł., et al., Czochralskiite, $\text{Na}_4\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{PO}_4)_4$, a second new mineral from the Morasko IAB-MG iron meteorite (Poland), *European Journal of Mineralogy*, 28(5), 2016, 969-977.
- [23] Wojnarowska A., et al., New mineralogical phases identified by Mössbauer measurements in Morasko meteorite, *Hyperfine Interactions*, 186(1), 2008, 167-171.
- [24] Bogusz P., et al., Mössbauer spectroscopy as a useful method of distinguishing between true and false meteorites, *Hyperfine Interactions*, 240, 2019, 126.
- [25] Gałązka-Friedman J., et al., Comparative Mössbauer studies of the Baszkówka ordinary chondrite and some other meteorites, *Geological Quarterly*, 45(3), 2001, 319-326.
- [26] Kruse O., Mössbauer and X-ray study of the effects of vacancy concentration in synthetic hexagonal pyrrhotites, *Am. Mineral*, 75, 1990, 755-763.
- [27] Karwowski Ł., et al., Mössbauer studies of fusion crust of the Sołtmany meteorite, *Acta Physica Polonica A*, 134(5), 2018, 1076-1079.
- [28] Gałązka-Friedman J., The investigation of the surface of terrestrial planets, *Postępy Astronomii*, 36, 1988, 233.
- [29] Gałązka-Friedman J., Juchniewicz J., Martian Mössbauer Spectrometer MarMös, Project Proposal, Space Research Center, Polish Academy of Sciences, February 1989.
- [30] Gałązka-Friedman J., et al., Martian Mössbauer spectrometer, w: K. Szegoe (ed.), *Environmental Model of Mars*, 2, Pergamon Press, Oxford, UK, 1991, 129-132.
- [31] Klingelhöfer G., et al., Mössbauer spectroscopy in space, *Hyperfine Interactions*, 95, 1995, 305-339.
- [32] Klingelhöfer G., et al., Athena MIMOS II Mössbauer spectrometer investigation, *Journal of Geophysical Research*, 108, 8067, 2003, 1-18.
- [33] Maliszewski A., et al., The Catalogue of Martian Mössbauer Spectra, *Acta Physica Polonica A*, 119, 2011, 10-11.
- [34] Morris R.V., et al., Mineralogy at Gusev Crater from the Mössbauer Spectrometer on the Spirit Rover, *Science*, 305(5685), 2004, 833-836.
- [35] Metoda 4M – 4M-BASE-v2n, <http://4m.woreczko.pl/> (dostęp 25.05.2024).