Meteoryt Kłodawa — gość z kosmosu czy obiekt pochodzenia ziemskiego?

Ewa Starnawska¹, Włodzimierz Mizerski¹, Łukasz Karwowski²







W. Mizerski

Ł. Karwowski

W zbiorach Muzeum Geologicznego Państwowego Instytutu Geologicznego znajduje się okaz z numerem inwentarzowym 610.IV.1, zarejestrowany pod nazwą *meteoryt Kłodawa*. Jest to fragment rdzenia wiertniczego o długości ok. 30 cm i średnicy ok. 13 cm (ryc. 1A, B) uzyskany w trakcie wstępnych poszukiwań złóż węgla brunatnego z otworu 5Kł, znajdującego się ok. 9 km na płn.-wsch. od Chojnic.

W dzienniku wierceń został on opisany jako *materia skalna meteorytowa o strukturze brekcjowej, wydobyta z głębokości 242,5–243 m* (Kasiński i in., 1987). Do Muzeum Geologicznego PIG ten 5-kilogramowy fragment został przekazany przez osoby dozorujące wiercenie.

We wstępnych informacjach poświęconych znalezisku, zawartych w artykule zamieszczonym w Przeglądzie Geologicznym z roku 1987 (Kasiński i in.), napisano: fazę metaliczną stanowi głównie kamacyt (żelazo rodzime) i [...] cohenit (węglik żelaza). Na uwagę zasługuje bardzo mała zawartość niklu (rzędu ułamka procenta) oraz zwiększona domieszka manganu. [..] Fragmenty jasno-szaro-zielone budują krystobalit, kwarc i szkliwo. Odłamki czarne zawierają substancję węglistą (3,75% C). W dalszej części tekstu możemy przeczytać, że otwór zlokalizowany jest na skraju kolistej struktury Kościerzyny, widocznej na zdjęciach satelitarnych, opisanej w 1983 r. przez Doktóra i Granicznego. W profilu geologicznym powyżej wydobytego rdzenia, na głębokości 242,2-242,5 m, znajdował się mułek piaszczysty z muskowitem, ciemnoszaro-zielony (Kasiński i in., 1987).

Na powierzchni przeciętego rdzenia było widocznych wiele fragmentów metalu o różnym kształcie i wielkości. Były to zarówno drobne wiórki, jak i bloczki oraz druty (ryc. 1B). Tkwiły w zwartym osadzie barwy ciemnobrunatnej, miejscami czarnej. Uwagę zwracała widoczna, ziarnista struktura wszystkich fragmentów metalicznych. Fotograficzne udokumentowanie przekroju rdzenia było niezwykle trudne ze względu na refleksyjność powierzchni przecięcia (ryc. 1B).

Przez prawie 20 lat okaz był prezentowany jako domniemany meteoryt — ewenement na skalę światową. Dzięki temu wystawiony fragment wzbudzał zainteresowanie osób zajmujących się meteorytami, ale niekiedy zainteresowanie to połączone było z niedowierzaniem. Trzeba by rzeczywiście dużego szczęścia, aby trafić na meteoryt w trakcie wiercenia. Stąd niektórzy goście zagraniczni mobilizowali pracowników muzeum do dokładnego przebadania obiektu, żeby rozwiać wątpliwości.

Aparatura i metodyka badań

W 2006 r. postanowiono przeprowadzić badania, żeby ostatecznie ustalić genezę okazu. Do badań mikrochemicznych i mineralogicznych wytypowano cały odcinek rdzenia, w którym w masie ciemnego, zwartego osadu znajdowały się metalowe fragmenty o zagadkowym pochodzeniu. Wzdłuż powierzchni przepiłowanego rdzenia (ryc. 1B) został odcięty 0,5-centymetrowy plaster. Podzielono go na 4 części, żeby łatwiej było go preparować.

Badania zostały wykonane przez Ewę Starnawską w Sekcji Mikroskopii Elektronowej Państwowego Instytutu Geologicznego i na Wydziale Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej oraz przez Łukasza Karwowskiego w Instytucie Nauk o Ziemi Uniwersytetu Śląskiego. Stosowano mikroskopię optyczną oraz elektronową. W badaniach strukturalnych posługiwano się mikroskopem optycznym Axiolab z kamerą cyfrową do rejestracji obrazów oraz skaningowym mikroskopem elektronowym LEO 1430, z cyfrowym zapisem obrazu, firmy Zeiss (Niemcy). W badaniach skaningowych stosowano głównie detektor



Ryc. 1. Rdzeń 30-centymetrowej długości pozyskany z otworu 5Kł z głębokości ok. 240 m; A — powierzchnia zewnętrzna; B — powierzchnia przecięcia; widoczne metalowe kształtki, wióry i druty

¹Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; ewastarn@yahoo.com, wlodzimierz.mizerski@pgi.gov.pl
²Wydział Nauk o Ziemi, Uniwersytet Śląski, ul. Będzińska 60, 41-900 Sosnowiec; lkarwows@wnoz.us.edu.pl



Ryc. 2. Fragmenty wiórów rozproszone w spoiwie kwarcowo ilastym (P). Obraz z detektora elektronów wstecznie rozproszonych



Ryc. 4. Struktura drutu. Widoczne elementy krystalizacji pierwotnej (1) związane z procesem formowania (ciągnięcia) i krystalizacji siarczków manganu (2) oraz efekty procesu korozji wżerowej i międzyziarnowej (3). Obraz z detektora elektronów wstecznie rozproszonych

elektronów wstecznie rozproszonych (QBSD), dzięki któremu łatwiej wyodrębnić zmiany składu fazowego analizowanego obszaru.

Analizy składu chemicznego w mikroobszarze wykonywano stosując analizator dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego EDS, typu ISIS 300, firmy Oxford Instruments Ltd. (Anglia), sprzężony z mikroskopem skaningowym LEO 1430. Do oznaczeń chemicznych metodą EDS stosowano czas zliczeń wynoszący 50 s. Przeliczenia uwzględniały poprawki analityczne. Ze względu na nierówności powierzchni preparatów analizy normalizowano do 100%.

Dzięki uprzejmości prof. K. Kurzydłowskiego i prof. K. Sikorskiego z Wydziału Inżynierii Materiałowej Politechniki Warszawskiej, którzy zgodzili się na nieodpłatne wykorzystanie aparatury wydziałowej, oraz pomocy inż. S. Szpilewicza wykonano analizy chemiczne w mikroobszarze mikrosondą elektronową Cameca typu SX-50 ze spektrometrami WDS (spektrometr długości fali). Na próbkach polerowanych oznaczenia zawartości tlenu i węgla wykonano na krysztale PC2, a fosforu na krysztale TAP. Oznaczenia cynku, żelaza, kobaltu i niklu wykonano na krysztale LIF. Siarkę, mangan i chrom oznaczano na krysztale PET. Stosowano czas zliczeń wynoszący 20 s. Maksimum piku oraz wartości tła wyznaczono na wzorcach naturalnych w postaci diamentu dla węgla, apatytu dla



Ryc. 3. Ziarnista struktura elementów metalowych wskazuje na daleko posunięty proces korozji międzykrystalicznej. Obraz z detektora elektronów wstecznie rozproszonych

fosforu, pirytu dla siarki oraz wzorców metalicznych dla pozostałych pierwiastków. Próby oznaczenia irydu i germanu w czasie 50 s dały wynik negatywny, dlatego też w kolejnych pomiarach nie badano zawartości tych pierwiastków.

Równoległe, sprawdzające badania fragmentów rdzenia wykonano innym mikroanalizatorem — typu CAMECA SX-100 — znajdującym się w Międzyinstytutowym Laboratorium Mikroanalizy Minerałów i Materiałów Syntetycznych na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego.

Wyniki badań strukturalnych i mikrochemicznych

Badania skaningowe prowadzone w obrębie wszystkich czterech części *Kłodawy* uwidoczniły bardzo zbliżoną strukturę zawartych w nich metalowych fragmentów, niezależnie od ich wielkości i kształtu (ryc. 2–4).

Na podstawie wyników ok. 60 analiz EDX i kilkunastu analiz WDX można było stwierdzić, że próbka zawiera głównie żelazo. Pozostałą domieszkę stopową stanowi mangan. Jego zawartość nie jest stała we wszystkich badanych fragmentach i waha się w granicach 0,00–1,8% wag.

Zawartość węgla w fazie metalicznej mieści się w przedziale 0,2–2,5% wag. W niektórych fragmentach węgiel tworzy wydzielenia w postaci kulistych skupień. Siarka nie występuje w stopie, a jako składnik zanieczyszczeń jest obecna w postaci siarczku żelaza i siarczku manganu. Chrom w ilościach do 0,15% wag. występuje zaledwie w kilku fragmentach, podobnie jak nikiel (nie więcej niż 0,2% wag.). Fosfor nie występuje lub stanowi składnik śladowy (0,05% wag.). Kobaltu nie stwierdzono. Zmienność składu fazy żelaza w domniemanym meteorycie *Kłodawa* ilustruje tab. 1.

Analizy ilościowe faz siarczkowych, przeliczone na koncentracje atomowe (tab. 2), wskazują, że siarczek żelaza odpowiada fazie pirotynu, natomiast druga faza siarczkowa nie ma jednolitego składu chemicznego i stanowi siarczek (Fe,Mn)S. Odpowiada on ogólnie niespotykanym w meteorytach siarczkom zawartym w trójkącie klasyfikacyjnym (Mn,Fe,Cr)S — FeS — MgS. Ich skład chemiczny odpowiada siarczkom występującym wzdłuż krawędzi zewnętrznej pola keilitu.

W trakcie badań mikrochemicznych stwierdzono także akcesoryczne fragmenty innych metali lub stopów zawierające domieszki miedzi, cyny oraz cynku. W wielu fragmentach na brzegu ziaren metalicznych, jak też w obrębie skały otaczającej, notuje się znaczny udział tlenków żelaza, które w głównej mierze spajają i wypełniają przestrzenie porowe i międzyziarnowe pomiędzy cząstkami metalu.

Skład mineralny zapieczonej płuczki wiertniczej, w której tkwią cząstki metaliczne, z uwagi na przemieszanie ze zwierconą skała otaczająca i materią węglistą nie zawiera żadnych charakterystycznych faz krzemianowych i glinokrzemianowych spotykanych w meteorytach, takich jak oliwiny czy pirokseny bądź szkliwa o składzie zbliżonym do skaleni. Nie stwierdzono także form krystalizacji w postaci chondr.

Materiałem otaczającym, jak też tworzącym wrostki i większe skupienia w fazie metalicznej jest kwarc, trydymit wysokotemperaturowy oraz szkliwo krzemianowe. Szkliwo występuje w dwóch odmianach: jedna z nich jest czysta i bardzo bogata w krzemionkę, druga faza — szklista, w świetle przechodzącym bardziej mętna, jest bogata w alkalia oraz glin i żelazo. Te ostatnie stwierdzenia są poparte badaniami RTG oraz badaniami w mikroobszarze. Występowanie cienkich żyłek szkliwa krzemianowego zaobserwowano również w obrębie substancji węglistej (próbki obecnie niedostępne, pochodzące z rdzenia o mniejszej średnicy), której towarzyszą kuleczki fosforków żelaza (Fe3P). Faza fosforkowa nie zawiera niklu ani kobaltu i praktycznie odpowiada czystemu fosforkowi żelaza.

W konkluzji można stwierdzić, że skład chemiczny badanych elementów metalowych (tab.1) jest zróżnicowany, co świadczy o tym, że w obrębie rdzenia znajdują się różne fragmenty skorodowanej stali oraz żeliwa. Potwierdza to jednoznacznie porównanie składu chemicznego Kłodawy ze składem żeliw i stali narzędziowych (tab. 3). Także porównanie wyników analiz mikrochemicznych materii z otworu 5Kł z analizami EDX oraz WDX meteorytu Morasko (Starnawska, 2004) równie jednoznacznie wyklucza teorię meteorytowego pochodzenia badanej materii i jako nieuprawnione wskazuje stosowanie nazwy kamacyt dla fazy metalicznej zawartej w rdzeniu. Tym bardziej nieuprawnione było stosowanie nazwy kamacyt w akapicie z Przeglądu Geologicznego z 1987 r. (Kasiński i in.) dla fazy *żelaza rodzimego* (gdyż jest to stop żelazo-niklu o określonym składzie) czy terminu cohenit dla międzymetalicznej fazy węglików żelaza o składzie odpowiadającym cementytowi. W stosunku do znanych meteorytów żelaznych fragmenty metali znajdujące się w badanym plastrze rdzenia charakteryzują się całkiem odmienną zawartością składników stopowych i wyodrębnionych siarczków.

W badaniach strukturalnych elementów metalowych zawartych we fragmencie rdzenia można było ocenić rolę pierwotnej, antropogenicznej obróbki metalu, jakim było ciągnięcie i hartowanie, szczególnie widoczne w obrębie drutów. W procesach formowania drutu na gorąco kryształy metalu układają się w kierunku dłuższej osi elementu, czyli w kierunku wyciągania (ryc. 4). W procesie hartowania w oleju dochodzi do rekrystalizacji większych ziaren metalu na powierzchni kształtki (ryc. 5). Tam też na granicy ziaren gromadzą się węgliki i siarczki, tworząc drogę dla późniejszych procesów korozji. Taki właśnie obraz przedstawia badany fragment (ryc. 4), w którym zaobserwowano kumulowanie się siarczków manganu w postaci owalnych, ciemnych pól.

Większość odłamków metalicznych już w niewielkim powiększeniu bardzo wyraźnie ujawnia różnorodne struktury korozyjne, w tym korozji wżerowej, międzyziarnowej i naprężeniowej (ryc. 3–5). Żeby przybliżyć problem, przytoczono opis tego rodzaju procesów oraz przyczyny ich powstawania.

Korozja wżerowa i punktowa, jakiej objawy są widoczne we wszystkich ziarnach metalu obecnego w badanych preparatach, tworzy się przede wszystkim pod wpływem Tab. 1. Zmienność składu fazy żelaza *Kłodawy*. Wyniki z mikroanalizatora CAMECA SX-100 oraz CAMECA SX-50

Składnik	SX-100 % wag.	SX-50 % wag.	
С	Nie badano	0,240–2,989	
Si	0,108-0,229	Nie badano	
Al	0,000	Nie badano	
Mg	0,000–0,003	Nie badano	
Cr	0,140-0,155	0,013-0,155	
Р	0,004–0,028	0,000–0,066	
S	0,000–0,000	0,000–0,028	
Mn	0,973-0,146	0,000-1,012	
Fe	97,320–99,407	96,283-94,987	
Ni	0,133-0,157	0,000-0,187	
Со	0,000–0,025	0,000	
Suma	99,080-100,001	96,536-99,424	

Tab. 2. Skład fazy siarczku żelaza i siarczku żelazowo-manganowego (CAMECA SX-100)

Faza	(Fe,Mn)S % at.	FeS % at.	
Mg	0,003–0,005	0,000	
Mn	23,371–24, 232	1,834–2,910	
S	49,827–49,952	49,934-49,941	
Ca	0,004–0,002	0,000	
Cr	0,653–0,866	1,232–1,346	
Fe	25,928-25,185	45,814-46,993	

Tab. 3. Wyniki przykładowych analiz stali narzędziowych wzorce ASTM nr 663 i 664 — żeliwa oraz kamacytu z meteorytu *Morasko*. Wyniki z analizatora EDS — ISIS-300

Składnik	Stale % wag.	Żeliwo % wag.	Meteoryt <i>Morasko</i> % wag.
С	0,22–0,37	1,88–2,62	0,07–0,61
Si	0,58–0,65	0,19–1,56	Nie badano
Al	0,09–0,30	0,18-0,14	Nie badano
Р	0,00–0,08	0,00	0,00–0,22
S	0,00-0,01	0,11-0,29	0,00-0,11
V	0,12-0,34	0,00	Nie badano
Cr	0,86–1,17	0,00	0,00
Mn	1,04–1,36	0,43–0,49	0,00-0,15
Fe	96,44–95,03	97,23–94,98	94,05–91,49
Ni	0,17–0,24	0,00	5,16-7,29
Со	0,38–0,44	0,00	0,73–0,28
Suma	99,90–99,99	100,02-100,08	100,01-100,15

jonów chlorowców. Cecha ta jest widoczna np. we fragmencie metalu na rycinie 3.

Korozji wżerowej bardzo często towarzyszy korozja międzykrystaliczna, która charakteryzuje się selektywnym niszczeniem metalu wzdłuż granic ziaren. W krańcowych wypadkach może nastąpić nawet rozsypanie się metalu na proszek. Warunkiem koniecznym zachodzenia korozji międzykrystalicznej jest zmienność elektrochemiczna granicy międzyziarnowej i obszaru ziarna. W wypadku stali manganowo-chromowych i chromowo-niklowych przyjmuje się, że korozja międzykrystaliczna jest ściśle związana ze zjawiskiem wydzielania się węglików manganu i chromu na granicach ziaren ferrytów i ze zubożeniem ich przygranicznych stref ziarnowych w te metale. Strefa międzyziarnowa o niższej zawartości domieszek stopowych niż osnowa staje się anodą i ulega szybkiemu rozpuszczaniu.

Korozja naprężeniowa jest specjalnym rodzajem korozji miejscowej wywołanej równoczesnym działaniem środo-



Ryc. 5. Efekty działania korozji naprężeniowej widoczne na brzegach różnych kształtek i drutów zawartych w rdzeniu z otworu 5Kł. Widać gruboziarnistą strukturę metalu związaną z hartowaniem olejowym elementu. Obraz z detektora elektronów wstecznie rozproszonych

wiska korozyjnego i naprężeń (zewnętrznych lub wewnętrznych), przy czym oddzielne działanie tych czynników nie powoduje pękania. W korozji naprężeniowej charakterystyczne jest powstawanie szczelin w płaszczyznach prostopadłych do kierunku maksymalnych naprężeń. Z tego powodu szczelina korozyjna może rozprzestrzeniać się nie tylko wzdłuż granic ziaren, czyli międzykrystalicznie, ale jest także zdolna przecinać poszczególne krystality, czyli rozprzestrzeniać się śródkrystalicznie. Efektem działania korozji naprężeniowej jest pękanie elementów pracujących na zgięciach (ryc. 5).

Wiadomości o stalach

Żeby przybliżyć informacje o stalach i żeliwach, które dla geologa czy zbieraczy meteorytów są zupełnie obce, należy przytoczyć skrótowo definicje stali i żeliwa oraz wiadomości o dodatkach stopowych, jakie się w nich stosuje, i ich wpływie na uzyskane cechy strukturalne i mechaniczne. Wydaje się, że jest to istotne, gdyż wiele osób stale poszukuje meteorytów i często dostarcza badaczom różne fragmenty elementów metalowych do badań diagnostycznych. Odchodzą później z niedowierzaniem, czy aby na pewno ich znalezisko nie miało kosmicznego rodowodu.

W Encyklopedii techniki możemy przeczytać: Stal plastycznie i cieplnie obrabiany stop żelaza z węglem, krzemem, manganem, siarką i fosforem, a często i innymi pierwiastkami wprowadzonymi umyślnie w celu uzyskania pożądanych własności, najczęściej mechanicznych. Mrowec i Weber (1965) podają, że: klasyfikację stali przeprowadza się wg różnych kryteriów, w tym sposobów otrzymywania, odtleniania i odazotowania, w zależności od kształtu i produktu oraz struktury i stosowanych domieszek stopowych. Z punktu widzenia struktury rozpatruje się wielkość ziarna oraz ilość i rozkład fazy ferrytycznej względem fazy cementytowej. Rodzaj struktury i wprowadzonych domieszek stopowych wpływa między innymi na podatność korozyjną stali.

W procesach wytopu żelaza stosuje się różne dodatki chemiczne, które noszą nazwę dodatków stopowych. Pierwiastki stopowe dodaje się do stali, aby poprawić jej hartowność czy wytrzymałość *etc.* oraz zwiększyć odporność na korozję, a także zwiększyć stabilizację austenitu (Przybyłowicz, 1996). Dodatki takie mają ścisły związek z przeznaczeniem stali — np. do produkcji drutów, narzędzi, elementów konstrukcji, blach żaro- i kwasoodpornych.

Istotny wpływ na parametry stali i żeliw mają również zanieczyszczenia. Z zanieczyszczeń najgroźniejsze są siarka i fosfor. Pomimo obecności w ilościach śladowych tworzą one odrębne eutektyki o niskiej topliwości, takie jak FeS, i są powodem kruchości metalu na gorąco lub w wypadku obecności Fe₃P kruchości na zimno. Fosforki żelaza zwięk-szają łamliwość, co obserwuje się np. w stalach automatowych. Jednocześnie w obecności fosforku żelaza stal ma większą odporność na ścieranie, gdyż związek ten wykazuje większą twardość w stosunku do ziaren ferrytu i cementytu. Fosfor zwiększa lejność stali. Zatem w procesach odlewniczych jego obecność jest pożądana ze względu na lepszą odtwarzalność kształtów wnęki formy. Obecność siarki w formie siarczku żelaza jest powszechna w produkcji niektórych stopów zwanych fajerkowymi.

Zanieczyszczenia gazowe w postaci H_2 i O_2 wpływają niekorzystnie na właściwości stopów. Usuwa się je, stosując dodatki krzemu, glinu i manganu.

Mangan rozpuszcza się zarówno w austenicie jak i ferrycie, a także wchodzi w sieć cementytu, skutkiem czego przeciwdziała odwęgleniu stali, a jednocześnie utrudnia przebieg ferrytyzacji żeliw. Ponadto w wysokiej temperaturze w trakcie procesów stapiania ma dobroczynny wpływ, gdyż wychwytuje szkodliwe domieszki siarki i tworzy z nią trudno topliwy MnS. Jednakże jego obecność wpływa na zwiększenie gruboziarnistości stali, co nie sprzyja późniejszemu zginaniu.

Krzem rozpuszcza się w austenicie i ferrycie, powodując umocnienie jego struktury, a ponadto przeciwdziała segregacji siarki i fosforu. Największy wpływ na strukturę i właściwości stali ma jednak węgiel. W zależności od jego zawartości stop Fe-C będzie żeliwem albo stalą. Zawartość węgla ma wpływ na właściwości mechaniczne. Z jej wzrostem maleje plastyczność stopu, natomiast równocześnie wzrasta jego twardość i wytrzymałość na rozciąganie. Granice plastyczności, jak też wytrzymałości na rozciąganie wzrastają w funkcji liniowej, wraz ze wzrostem zawartości węgla. Jednakże plastyczność zmniejsza się gwałtownie, gdy zaczyna krystalizować gruby cementyt, gdyż ziarna tego składnika są miejscem zarodkowania pęknięć.

Oprócz już wymienionych dodatkami stopowymi są: molibden, chrom, nikiel, wanad, kobalt, miedź, tytan lub niob, a ostatnio neodym. Z powodu stosowania różnych ilości wymienionych dodatków wyróżnia się stale wysokoi niskostopowe. Dodatki stopowe kształtują przede wszystkim strukturę stali, a przez to jej parametry mechaniczne. Stosowanie manganu powoduje wzrost wytrzymałości na rozciąganie, zwiększenie twardości i udarności, stąd wynika jego przydatność we wzmacnianiu stali narzędziowych i konstrukcyjnych.

Przykładowo można podać, że stal o symbolu 27SG, czyli stal krzemowo-manganowa, zawiera 0,24–0,31% wag. C; 1,1–1,4% wag. Mn; 1,1–1,4% wag. Si. Stal konstrukcyjna do ulepszania cieplnego o symbolu 10G2 zawiera 0,07–0,15% wag. C; 1,2–1,6% wag. Mn. Stal manganowa o symbolu 30G2 zawiera 0,27–0,35% wag. C; 1,4–1,8% wag. Mn (Encyklopedia techniki, 1969), a np. żeliwo manganowo-krzemowe typu ZlMn8 zawiera do 3,8% wag. C.

Skład chemiczny, proces studzenia i hartowania metali decydują o tworzeniu się określonych typów struktur (Przybyłowicz, 1996), które wpływają na wytrzymałość, giętkość, udarność, sprężystość, odporność na wysoką temperaturę *etc.* oraz odporność korozyjną stali czy żeliwa, jak również na krystalizację składników w postaci siarczków, węglików lub grafitu. Dzięki temu na podstawie analizy składu chemicznego badanego metalu oraz obserwacji



Ryc. 6. Struktura meteorytu *Morasko* trawionego nitalem. Widoczne linie Widmanstättena i Neumanna oraz strefy zawierające grafitopodobną materię węglistą oraz schreibersyt. Obraz z detektora elektronów wstecznie rozproszonych

jego struktury można określić rodzaj stopu i sposób jego obróbki (ryc. 4).

Dyskusja wyników i uwagi końcowe

Gdyby materia metaliczna z tzw. meteorytu *Kłodawa* pochodziła z jakiegokolwiek meteorytu żelaznego, faza metaliczna powinna zawierać przynajmniej ok. 5–7% wag. niklu. Fazy siarczkowe siarczków żelaza, odpowiadające troilitowi, powinny być nodulami otoczonymi płatkowym grafitem i obwódkami schreibersytu — fosforku żelaza i niklu. Po trawieniu nitalem na powierzchniach faz metalicznych meteorytów powinny się pojawiać charakterystyczne linie Widmanstättena i Neumanna (ryc. 6). Tego typu cech nie zaobserwowano. W zamian uzyskano obraz struktury perlitowej typowej dla stali, w której wydzielenia węglików (cementytu) tworzą pałeczkowate, równoległe pakiety rozrzucone między ziarnami ferrytu (ryc. 7). Struktury te są całkowicie odmienne od tych, które charakteryzują materię meteorytową (ryc. 6) (Starnawska, 2004, 2005).

Jeśli weźmiemy pod uwagę zapis, jaki znajduje się w dzienniku wiercenia 5Kł z 29.10.1986 r. (za Kasińskim i in., 1987), informujący, iż w trakcie wiercenia otwór został skrzywiony i że nastąpiła awaria związana z urwaniem się narzędzia wiertniczego, w wyniku czego otwór przewiercano ponownie, stosując dwie średnice koronki 132 mm i 93 mm, wysoce prawdopodobne jest, że w rdzeniu znajduje się złom pochodzący ze zwiercanego aparatu wiertniczego oraz innych elementów metalowych, które się tam znalazły.

Uzasadnieniem antropogenicznego pochodzenia badanej materii jest obecność znacznej ilość różnej wielkości wiórów wśród elementów widocznych w przekroju rdzenia. Jak wynika z badań w mikroobszarze, ich skład chemiczny jest zróżnicowany, co świadczy o tym, że znajdują się w nim fragmenty skorodowanej stali oraz żeliwa. W żadnym wypadku skład ten nie odpowiada składom meteorytów żelaznych czy też żelazno-kamiennych. Jednoznacznie potwierdza taką genezę wynik porównania składu chemicznego badanego fragmentu rdzenia i żeliw oraz stali narzędziowych. Wskazuje on na znaczne podobieństwo. Obserwacje struktur związanych z obróbką, struktur korozyjnych oraz struktur trawienia także taki wniosek potwierdzają.

W rdzeniu notuje się znaczny udział tlenków żelaza, które w głównej mierze spajają oraz wypełniają przestrzenie pomiędzy fragmentami metalu. Z uwagi na przemieszanie elementów metalowych z kwarcowo mułkową skałą otaczającą oraz z materią węglistą i materiałem wiertniczej



Ryc. 7. Struktury perlitowe charakterystyczne dla różnych gatunków stali, obserwowane po trawieniu nitalem. Pomiędzy ferrytami widoczne są pałeczkowate kryształy cementytu. Obraz z detektora elektronów wtórnych

płuczki iłowej skład chemiczny skały spajającej nie odzwierciedla obecności żadnego z minerałów charakterystycznych dla meteorytów. W trakcie obserwacji strukturalnych nie natrafiono na materiał krzemianowy w postaci chondr, co w wypadku materii meteorytowej mogłoby się zdarzyć.

Eksponat zawiera ślady topienia, o czym świadczy rodzaj szkliwa. Na brzegach metalu szkliwo jest brunatne, natomiast dalej jest praktycznie bezbarwne. Obecność szkliwa krzemianowego zasobnego w krzemionkę została potwierdzona analizami w mikroobszarze. W szkliwie krzemianowym tkwią kropelki fazy żelaza i jest to zjawisko pospolite. Kropelki żelaza często są otoczone obwódkami siarczku żelaza. Materiał otaczający jest silnie zbrekcjowany nadtopiony. Rodzi się zatem pytanie, czy w trakcie wiercenia mogło dojść do powstania takiej temperatury, jaka umożliwiłaby częściowe stopienie fragmentów metalu i otaczających skał oraz doprowadziła do zwęglenia smarów na narzędziach wiertniczych? Można założyć, że wiercono "na siłę", dlatego wytworzona poduszka gazowa uniemożliwiła chłodzenie, a w wyniku tarcia doszło do procesów częściowego nadtapiania. W związku z tym tzw. meteoryt Kłodawa powinien zostać wykreślony z muzealnego wykazu meteorytów. Będzie on jednak nadal przechowywany jako świadectwo procesów, które mogą zachodzić w trakcie wiercenia.

Autorzy serdecznie dziękują za pomoc w realizacji tematu prof. K. Kurzydłowskiemu, prof. K. Sikorskiemu i inż. S. Szpilewiczowi z WIM PW. Badania wykonano w ramach zadania statutowego PIG 6.88.0016.00.0.

Literatura

DOKTÓR S. & GRANICZNY M. 1983 — Struktury koliste i pierścieniowe na zdjęciach satelitarnych. Prz. Geol., 31, 1: 30–37.

Encyklopedia techniki. Materiałoznawstwo 1969 — Groszkowski J. i in. Wyd. NT, Warszawa.

KÁSIŃSKI J., PIWOCKI M. & PRZENIOSŁO S. 1987 — Odkrycie meteorytu w Kłodawie koło Chojnic. Prz. Geol., 35, 1: 1–2.

MROWEC S. & WEBER T. 1965 — Korozja gazowa tworzyw metalicznych. Wyd. Śląsk, Katowice.

PRZÝBYŁÓWICŻ K. 1996 — Metaloznawstwo. Wyd. NT, Warszawa. STARNAWSKA E. 2004 — Badania uzupełniające i porównawcze meteorytów Morasko, Baszkówka, Songyuan (Fuyu) oraz meteorytu z Maroka, pod kątem oznaczenia składników wykazujących luminescencję. Arch. CAG 6.90.0010.00.0.

STARNAWSKA E. 2005 — The new mineralogical data on the Morasko meteorite, Materiały konferencyjne CIASEM, Cuba, Havana. http://ciasem2005.cigb.edu.cu M-104 PDF.

Praca wpłynęła do redakcji 19.2.2007 r. Po recenzji akceptowano do druku 12.10.2007 r.