

Opredelitev domnevnega meteorita iz Trbovelj

Characterisation of presumed meteorite from Trbovlje

Miloš MILER, Mateja GOSAR & Miloš MARKIČ

Geološki zavod Slovenije, Dimičeva ulica 14, Ljubljana, Slovenija;
e-mail: milos.miler@geo-zs.si; mateja.gosar@geo-zs.si; milos.markic@geo-zs.si

Prejeto / Received 9. 6. 2011; Sprejeto / Accepted 2. 11. 2011

Ključne besede: domnevni meteorit, karbonatna konkrecija, premogova krogla, SEM/EDS analiza, premogovnik Trbovlje

Key words: presumed meteorite, carbonate concretion, coal ball, SEM/EDS analysis, Trbovlje coal-mine

Izvleček

Cilj predstavljene raziskave je bil določiti in opredeliti primerek domnevnega meteorita, ki naj bi ga našli leta 1947 pri drobljenju prikamnine iz dnevnega kopa premoga v Trbovljah. Zanimivo najdbo smo opredelili glede na njegove fizikalne lastnosti ter kemijsko in mineralno sestavo, ki smo ju določili s pomočjo EDS analize. Na podlagi makroskopskih značilnosti in fizikalnih lastnosti, kot so zunanja oblika, magnetnost in gostota ter reakcije na razredčeno HCl, smo ugotovili, da primerek ni meteorit ampak konkrecija, ki vsebuje kalcit. SEM/EDS analiza je pokazala, da je preiskani material po kemijski in mineralni sestavi homogen. Sestavljajo ga predvsem kalcit, sadra in železov sulfid. Kalcit je prevladujoči mineral, ki nastopa v obliki nepravilnih zrn. Železov sulfid nastopa v obliki pirita (ali markazita), ki se pojavlja kot tanke prevleke okrog zrn kalcita, sadra pa se pojavlja v obliki tankih prehodnih plasti med zrnji kalcita in skorjami pirita ali markazita kot posledica reakcije med produkti oksidacije železovega sulfida in kalcitom. Vezivo med zrnji je večinoma sestavljeno iz zelo drobnnozrnate mešanice kalcita, železovega sulfida, sadre in produktov oksidacije železovega sulfida, ponekod pa ga nadomešča čista sadra. Sestava konkrecije kaže, da gre za piritno in/ali markazitno karbonatno konkrecijo, morda premogovo kroglo (coal ball), ki je najverjetneje nastala z mineralizacijo znotraj šote v zgodnji fazi nastanka premoga v Trboveljski formaciji.

Abstract

The main objective of this study was to identify and characterise a specimen of presumed meteorite, supposedly found in 1947 while crushing gangue material from an open-pit coal mining site in Trbovlje. The presumed meteorite was characterised according to its physical properties, chemical and mineral composition using EDS analysis. Based on macroscopic characteristics and physical properties, such as external features, magnetism and density, and reaction with diluted HCl, it was established that the specimen is not a meteorite but a concretion that contains calcite. SEM/EDS analysis showed that the studied material was compositionally homogeneous. It consists predominantly of calcite, gypsum and iron sulphide. The prevailing mineral is calcite, which forms irregular grains. Iron sulphide occurs as pyrite (or marcasite), which forms thin coatings rimming calcite grains, while gypsum forms thin transitional layers between calcite grains and pyrite or marcasite crusts as a result of reaction between iron sulphide oxidation products and calcite. The matrix between grains mostly consists of very fine-grained mixture of iron sulphide, calcite, gypsum and iron sulphide oxidation products, however, fields of pure gypsum were also found between some grains. According to the composition of the concretion, it can be assumed that the specimen is a pyrite- and/or marcasite- carbonate concretion, perhaps coal ball, which most probably formed by mineralisation within peat in the early stage of coal genesis in the Trbovlje formation.

Uvod

Kot piše LENARČIČ (2009) v svoji knjigi, sta bila v Trbovljah v letih 1939 in 1947 na površinskem kopu premoga na Neži odkrita dva kosa materiala, »ki naj ne bi bil niti kamnina niti kovina«, zato so domnevali, da sta meteorita. Oba domnevna meteorita so našli pri drobljenju prikamnine iz dnevnega kopa premoga za zasipni material, pri čemer naj bi povzročila okvaro drobilca

(LENARČIČ, 2009). Prvi kos, ki je bil najden leta 1939, so podrobno pregledali različni strokovnjaki in na podlagi strukturnih značilnosti ugotovili, da naj bi šlo za meteorit temno sive do črne barve in velikosti okrog 20 cm (LENARČIČ, 2009). Primer nam ni bil na voljo za analizo, ker njegova današnja lokacija ni znana. Po mnenju LENARČIČA (2009) naj bi bil shranjen v katerem od muzejev ali mineraloških zbirk v Ljubljani. Kot piše LENARČIČ (2009), je drugi kos, najden leta 1947,

najprej pregledal vodja rudniškega laboratorija in ugotovil, da material ni zemeljskega nastanka. Da je temno siv do črn predmet meteorit, naj bi potrdili tudi strokovnjaki Univerze v Ljubljani. Celoten primerek je najverjetneje razpadel na dva manjša dela (sl. 1a). Večji meri 17 cm v dolžino, 10 cm v širino in 12 cm v višino (LENARČIČ, 2009). Manjši pa je dimenzij $10 \times 7 \times 6,5$ cm. Oba dela te najdbe sta shranjena v mineraloški zbirki Rudnika Trbovlje, katere skrbnica, geologinja Branka Bravec, nam je prijazno odstopila del najdbe za analizo.

V prispevku je obravnavan manjši del tega primerka domnevnega meteorita. Namen opravljene raziskave je bil določiti in opredeliti domnevni meteorit na podlagi njegovih fizikalnih lastnosti ter kemijske in mineralne sestave, določene z EDS analizo, in oceniti njegov izvor in način nastanka.

Materiali in metode

Vzorec velikosti $3,7 \times 3,1 \times 1,5$ cm in mase 18,2 g je bil z vodno hlajeno diamantno žago odžagan od celotnega primerka dimenzij $10 \times 7 \times 6,5$ cm z maso 493,46 g in prostornino 166 cm^3 (sl. 1b). Prežagan vzorec je bil brušen s karborundom frakcij 220, 600 in 1000 v zaporednih korakih, nato pa ročno spoliran do zrcalnega sijaja z diamantno polirno suspenzijo frakcije $6 \mu\text{m}$.

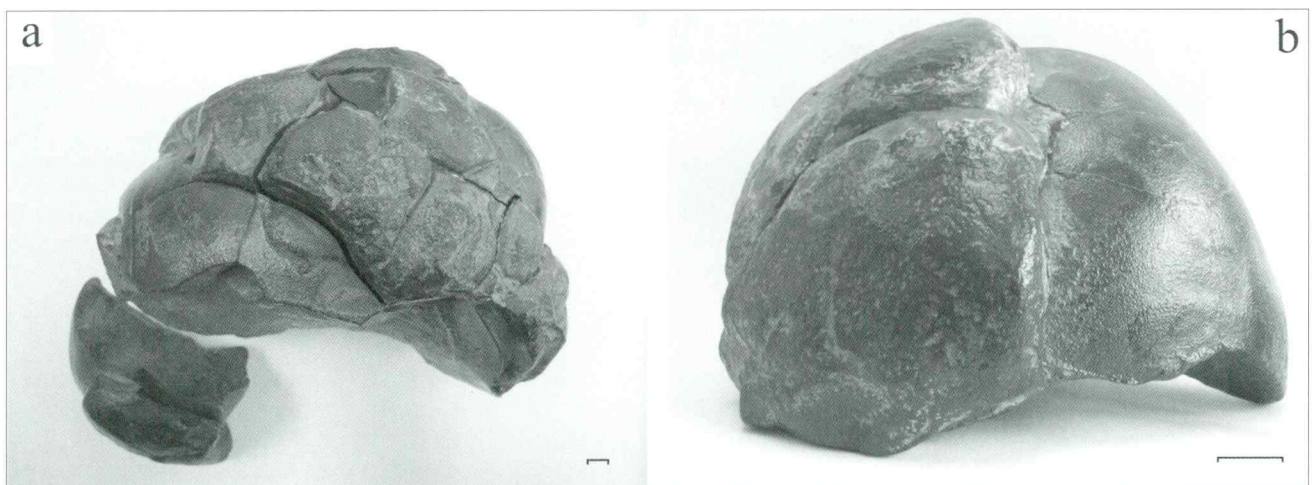
Poliran obrus je bil najprej pregledan v odsevni svetlobi z optičnim mikroskopom pri povečavah med $25\times$ in $400\times$, nato pa analiziran z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) JEOL JSM 6490LV v kombinaciji z energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS) INCA Energy v laboratoriju Geološkega zavoda Slovenije. Za boljšo prevodnost je bil vzorec naparjen s tanko plastjo ogljika in pregledan v visokem vakuumu v načinu povratno sipanih elektronov (BSE). Kvantitativna kemijska sestava vzorca je bila izmerjena s točkovno EDS analizo pri pospeševalni

napetosti 20 kV, delovni razdalji 10 mm in zajemom spektra 60 s ter 20 s za minerale neobstoje pod elektronskim snopom. Kvantificirane so bile vsebnosti kisika, žvepla, kalcija in železa, ogljik pa je bil izvzet iz analize, ker je bil vzorec naparjen z ogljikom. Mineralna sestava je bila ocenjena na podlagi atomskih razmerij sestavnih elementov, izmerjenih z EDS analizo, in s primerjavo z atomskimi razmerji sestavnih elementov v stehiometrično čistih mineralih iz baze mineralov (BARTHELMY, 2010). Porazdelitev elementov in mineralov v vzorcu je bila določena z EDS analizo pri povečavi $500\times$ v oknu velikosti $252 \times 189 \mu\text{m}$ in linijsko EDS analizo s časom zajema podatkov 300 s. EDS analiza je bila optimizirana za kvantifikacijo s Co standardom. Kvantifikacija in korekcije EDS podatkov pa so bile opravljene z uporabo interne baze standardov in standardno ZAF korekcijo, ki sta vključeni v programski opremi INCA Energy (OXFORD INSTRUMENTS, 2006).

Rezultati in razprava

Makroskopski opis in fizikalne lastnosti

Meteoriti se od zemeljskih kamnin in materialov ločijo po določenih fizikalnih in kemijskih lastnostih. Prepoznavanje meteoritov tako temelji na več kriterijih, kot so oblikovanost zunanje površine, magnetnost in gostota ter kemijska in mineralna sestava. Zunanja površina obravnavanega primerka je dokaj gladka in nakazuje sferično obliko (sl. 1b), ki pa za večino meteoritov ni običajna. Na prelomu je razločno opazna koncentrična zgradba notranjosti primerka z laminami debelimi okrog $0,8 \text{ cm}$. Tudi preizkus magnetnosti z magnetom je pokazal, da primerek ni magneten, medtem ko večina meteoritov vsaj rahlo privlači magnet. Eden izmed kriterijev za prepoznavanje meteoritov je tudi gostota. Primerku je bila na podlagi mase ($493,46 \text{ g}$) in prostornine (166 cm^3) določena gostota, ki znaša $2,97 \text{ g/cm}^3$. Za



Sl. 1. a) Oba dela domnevnega meteorita, ki je bil najden leta 1947 v Trbovljah. Raziskan je bil manjši del primerka; merilo na sliki znaša 1 cm. b) Zunanja površina domnevnega meteorita iz Trbovelj je gladka in nakazuje sferično obliko, ki ni značilna za meteorite; merilo na sliki znaša 1 cm.

Fig. 1. a) Both parts of the presumed meteorite, found in 1947 in Trbovlje. The smaller part was analysed; scale bar is 1 cm. b) Outer surface of the presumed meteorite from Trbovlje is smooth and spherical, which is not typical of meteorites; scale bar is 1 cm.

kamnite meteorite velja, da so po gostoti zelo blizu bazičnim magmatskim kamninam, saj njihova povprečna gostota znaša okrog $3,2 \text{ g/cm}^3$ (BRITT & CONSOLMAGNO, 2004). Izjema so ogljikovi hondriti s povprečno gostoto okrog $2,8 \text{ g/cm}^3$, ki pa so zelo redki in na Zemlji slabo obstojni. Kamnito-železovi meteoriti s $4,5 \text{ g/cm}^3$ in železovi meteoriti z gostoto med 7 in 8 g/cm^3 pa so še gostejši od obravnavanega primerka. Pri preizkusu s hladno $10 \text{ \% HCl}$ na svežem odlomu je vzorec opazno reagiral. Na podlagi omenjenih fizikalnih lastnosti lahko sklepamo, da obravnavani primerki ni meteorit ampak, po oblikovanosti površine in koncentrični notranji zgradbi, najverjetneje konkrecija, ki vsebuje kalcit. Za natančnejšo opredelitev je bil primerki pregledan pod optičnim mikroskopom in vrstičnim elektronskim mikroskopom ter analiziran z EDS analizo.

Mikroskopski opis

V odsevani svetlobi pod optičnim mikroskopom so opazne majhne dobro sortirane kroglaste tvorbe podobne ooidom, ki so enakomerno razporejene po celotnem vzorcu. Zapolnjene so z drobnnozrnatim kalcitom (mikrosparitom). Vezivo med kroglastimi tvorbami je zelo drobnnozrnato, tako da ni možno prepoznati posameznih zrn niti pod najvišjo povečavo ($400\times$). Glede na relativno dobro odsevno sposobnost in močne notranje reflekse rdeče rjave barve bi lahko šlo za goethit. Nekatera večja svetlejša zrna v vezivu kažejo efekte anizotropnosti in odsevnega pleohroizma in so najverjetneje markazitna.

Zaradi omejene ločljivosti optičnega mikroskopa in drobnnozrnatosti vzorca je bila uporabljena SEM/EDS analiza, s katero je bila natančneje določena kemijska in ocenjena mineralna sestava vzorca ter njegova notranja zgradba. Rezultati analize so pokazali, da primerki gradijo trije glavni minerali: kalcit, železov sulfid (pirit in/ali markazit) in sadra. Kemijska sestava glavnih mineralov in povprečna kemijska sestava vzorca, določeni z EDS analizo, sta podani v Tabeli 1.

Pod manjšo povečavo ($200\times$) je vzorec precej homogen (sl. 2a). V vzorcu so opazni obrisi enakomerno porazdeljenih večjih kroglastih zrn (sl. 2b), ki so močno prekrystaljena. Tudi povprečna kemijska sestava celotnega vzorca, izmerjena z EDS analizo 10 različnih mest pri povečavi $500\times$, je pokazala homogeno porazdelitev elementov in posledično mineralov, kar je razvidno iz nizkega standardnega odklona meritev (Tabela 1).

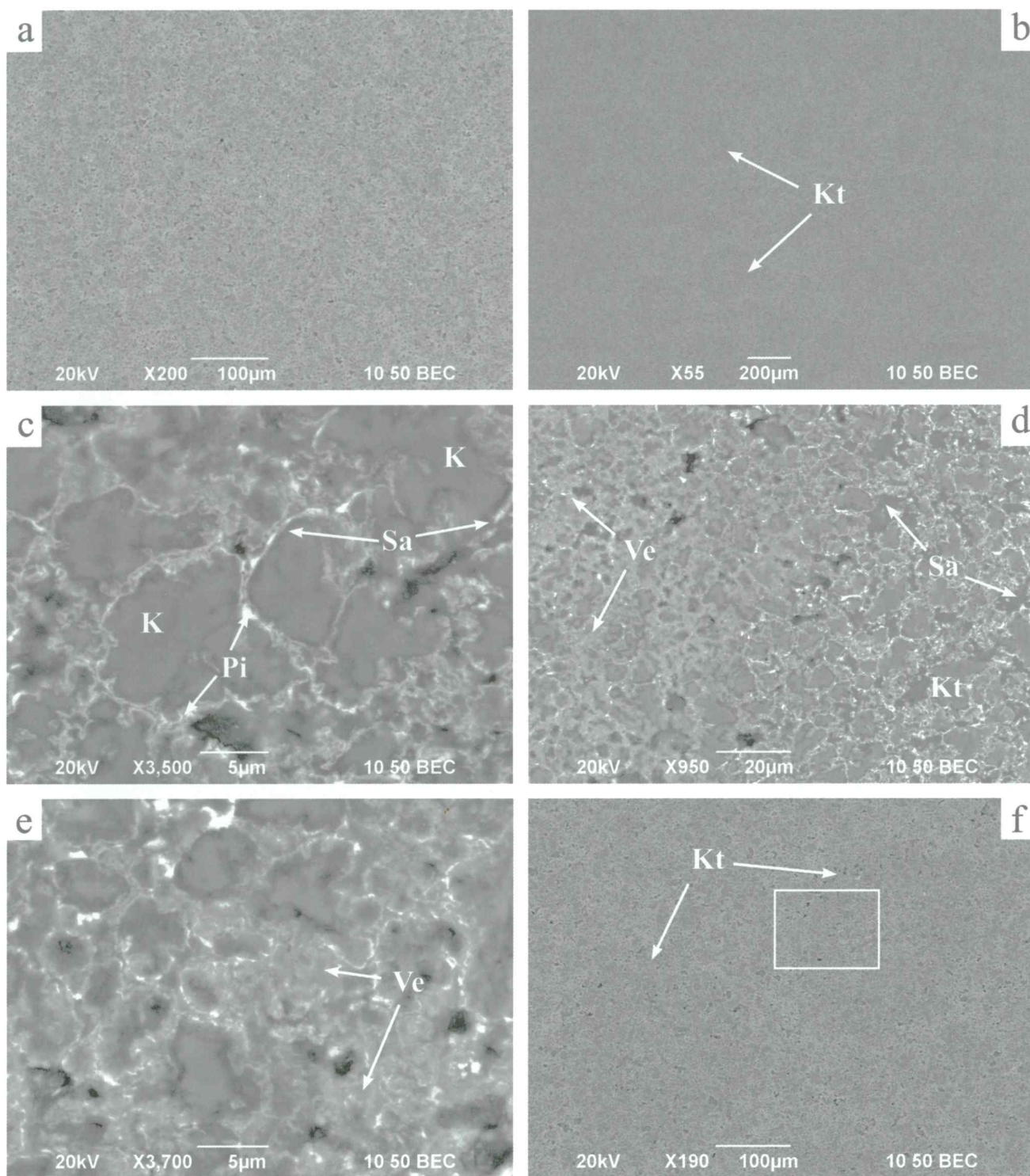
Kalcit

Kalcit (CaCO_3) je prevladujoči mineral, saj kalcitna zrna zavzemajo okrog $40 \text{ \%}$ celotnega vzorca. Nastopa večinoma v obliki številnih anhedralnih zrn (sl. 2c). Povprečna velikost zrn kalcita znaša $5,7 \mu\text{m}$ in se giblje med $0,9$ in $17,5 \mu\text{m}$. Kemijska sestava kalcita, določena z EDS analizo, je pokazala, da je atomsko razmerje med sestavnima elementoma kalcijem in kisikom nekoliko nižje od atomskega razmerja v stehiometrično pravilnem kalcitu (Tabela 1). Pri tem je potrebno upoštevati, da je kvantifikacija ogljika in kisika z

Tab. 1. Elementarna sestava (n) mineralov v domnevnem meteoritu, določena z EDS analizo; utežni $\%$ (wt%), mediana (Me), razpon (min-max), standardni odklon utežnih $\%$ ($\sigma^{\text{wt}} (\%)$), atomski $\%$ (at%), standardni odklon atomskih $\%$ ($\sigma^{\text{at}} (\%)$). Vsebnost ogljika ni podana, ker je vzorec naparjen z ogljikom.

Tab. 1. Elemental composition of (n) minerals in presumed meteorite, measured by EDS analysis; weight $\%$ (wt%), median (Me), range (min-max), standard deviation of weight $\%$ ($\sigma^{\text{wt}} (\%)$), atomic $\%$ (at%), standard deviation of atomic $\%$ ($\sigma^{\text{at}} (\%)$). Carbon content is not given, since the sample is coated with carbon.

Element	wt%			at%		
	Me	min - max	$\sigma^{\text{wt}} (\%)$	Me	min - max	$\sigma^{\text{at}} (\%)$
Kalcit (n=8)						
O	55.98	49.34 - 59.63	3.37	77.44	73.55 - 78.71	1.87
S	3.21	0.95 - 14.43	4.96	2.23	0.65 - 9.07	3.21
Ca	34.69	26.95 - 39.93	4.57	19.48	15.09 - 22.04	2.55
Fe	1.26	0.48 - 6.61	2.56	0.50	0.19 - 2.68	0.98
Total	97.23					
Železov sulfid (n=8)						
O	31.25	24.70 - 50.61	8.80	50.53	48.56 - 64.99	5.87
S	31.89	26.03 - 40.43	4.99	27.75	16.68 - 30.42	4.73
Ca	13.42	10.62 - 18.41	2.56	8.55	7.06 - 14.45	2.45
Fe	23.42	17.74 - 28.83	3.86	10.77	9.81 - 12.35	1.03
Total	100.97					
Sadra (n=4)						
O	51.07	43.18 - 56.48	5.65	71.51	67.25 - 73.83	3.00
S	21.64	18.66 - 23.36	2.10	15.26	12.86 - 18.16	2.29
Ca	20.52	18.73 - 23.02	1.88	11.51	10.83 - 12.69	0.87
Fe	4.19	2.76 - 6.62	1.76	1.73	1.09 - 2.95	0.87
Total	97.42					
Povprečna sest. (n=10)						
O	51.74	46.59 - 55.41	3.20	71.77	70.06 - 72.79	0.82
S	17.75	16.70 - 18.72	0.55	12.34	11.61 - 13.64	0.60
Ca	18.36	16.85 - 19.65	0.83	10.16	9.83 - 10.71	0.30
Fe	14.55	13.00 - 15.64	0.81	5.78	5.39 - 6.32	0.26
Total	102.17					



Sl. 2. SEM (BSE) posnetki domnevnega meteorita iz Trbovelj. a) Pod manjšo povečavo je analiziran vzorec precej homogen. b) V delu vzorca so opazni obrisi kroglastih zrn (Kt). c) Kalcit (K, sivo) je prevladujoči mineral v obliki nepravilno oblikovanih anhedralnih zrn, ki so obdana s tankimi skorjami pirita in/ali markazita (Pi, belo). Sadra (Sa, temno sivo) predstavlja prehod med kalcitom in železovim sulfidom. d) Detajl kroglastega zrna (Kt) z okrog 70 µm debelih sten. Vezivo med zrn (Ve) je zelo drobnozrnata mešanica kalcita, železovega sulfida, sadre in produktov oksidacije železovega sulfida, v kroglastih zrnih pa ga nadomešča čista sadra (Sa). e) Detajl veziva med zrn (Ve). f) Kroglasta zrna (Kt) so prekrystaljena in imajo povprečen premer 253 µm. Pravokotnik označuje območje slike 1d.

Fig. 2. SEM (BSE) images of presumed meteorite from Trbovlje. a) The analysed sample is rather homogeneous under low magnification. b) Larger spherical grains (Kt) can be seen in one part of the sample. c) Calcite (K, gray) is the prevailing mineral forming irregularly shaped anhedra grains, rimmed by thin pyrite and/or marcasite coatings (Pi, white). Gypsum (Sa, dark gray) occurs at the boundaries between calcite grains and iron sulphide. d) Detail of spherical grain (Kt) with 70 µm thick walls. The matrix between grains (Ve) is a very fine-grained mixture of calcite, iron sulphide, gypsum and iron sulphide oxidation products, commonly replaced by pure gypsum (Sa) inside spherical grains. e) Detail of the matrix between grains (Ve). f) Spherical grains (Kt) are recrystallised, with an average diameter of 253 µm. The rectangle marks the area of figure 1d.

EDS analizo običajno zelo težavna saj sta oba elementa prisotna tako v analiziranih mineralih kot v t.i. kontaminacijski plasti, ki je adsorbirana na površini vzorca. Posledično je vsebnost kisika v analiziranem mineralu običajno višja od vsebnosti v stehiometričnem mineralu. Vsebnost ogljika v Tabeli 1 ni podana, ker je bil vzorec naparjen z ogljikom. EDS analiza kalcitnih zrn je pokazala tudi manjše vsebnosti železa in žvepla (Tabela 1), ki najverjetneje izvirata iz sosednjega železovega sulfida in sadre. Prostornine zrn kalcita so namreč večinoma manjše od interakcijskega volumna snopa elektronov, zaradi česar lahko pride do prekrivanja snopa elektronov s sosednjimi minerali in posledično do emisije signalov iz njihovih sestavnih elementov (BARKER & FOURNELLE, 1996).

Železov sulfid

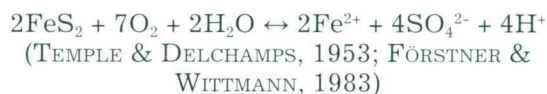
Približno 10 % celotnega vzorca zapolnjuje železov sulfid (FeS_2). Pojavlja se v obliki tankih prevlek piritu in/ali markazita, ki obdajajo kalcitna zrna in tvorijo skorjasto teksturo (sl. 2c). Debelina skorij železovega sulfida se giblje med 0,1 in 0,3 μm ter v povprečju znaša 0,2 μm . EDS analiza sulfidnih skorij je poleg železa in žvepla pokazala še višjo vsebnost kalcija in kisika (Tabela 1). Iz atomskega razmerja med žveplom in železom lahko ugotovimo, da je žvepla v analiziranem železovem sulfidu nekoliko več kot v stehiometrično čistem piritu in/ali markazitu. Prebitek žvepla, kalcij in kisik najverjetneje izvirajo iz sadre, ki je prisotna v okolici analiziranega železovega sulfida, saj atomska razmerja med temi elementi dokaj dobro odgovarjajo stehiometrični sadri. Preostali kisik je lahko tudi posledica nepopolne oksidacije železovega sulfida.

Sadra

Podobno kot železov sulfid, je tudi sadra ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) zastopana s približno 10 % v celotnem vzorcu. Sadra nastopa v obliki tankih prehodnih plasti, ki se pojavljajo na mejah med kalcitnimi zrn in skorjami železovega sulfida (sl. 2c) ter kot vezivo, ki ponekod zapolnjuje prazne prostore med posameznimi kalcitnimi zrn (sl. 2d). Debeline prehodnih plasti sadre okrog zrn kalcita se gibljejo med 0,2 in 0,4 μm , v povprečju 0,3 μm . Sadra je po kemijski sestavi, določeni z EDS analizo z daljšim časom zajema spektra (60 s), zelo podobna anhidritu. Zaradi strukturno vezane vode je sadra namreč zelo nestabilna pod elektronskim snopom (OSINSKI & SPRAY, 2003). Med točkovno analizo sadre strukturno vezana voda postopoma izpari in sadra preide v anhidrit. Kljub temu je EDS analiza sadre v medzrnskih prostorih s krajšim zajemom spektra (20 s) dala zelo dobre rezultate. Iz teh je razvidna manjša vsebnost železa (Tabela 1), ki je najverjetneje posledica bližine železovega sulfida. Tudi manjši del vsebnosti žvepla izvira iz sosednjega sulfida. Ob upoštevanju teh dejstev, lahko ugotovimo, da atomska razmerja med kalcijem, žveplom in kisikom zelo dobro odgovarjajo stehiometrični sadri. Poleg kemijske sestave je potrebno pri prepoznavanju sadre upoštevati tudi

druge fizikalno-kemijske lastnosti mineralov, kot sta gostota in povprečno atomsko število. Sadra ima namreč zaradi vsebnosti vode manjšo gostoto in manjše povprečno atomsko število od anhidrita in kalcita, kar ustvari kontrast v odbojni sposobnosti BSE elektronov v teh mineralih. Sadra je tako v BSE načinu temnejša od anhidrita in kalcita, medtem ko je anhidrit običajno svetlejši od kalcita (OSINSKI & SPRAY, 2003), kar je opazno tudi v analiziranem vzorcu (sl. 2d).

Sadra v obravnavanem primerku je najverjetneje nastala pri reakciji med žveplovo kislino, ki je produkt oksidacije železovega sulfida, in kalcitom. Železov sulfid ob prisotnosti vode najprej oksidira v železov sulfat in žveplovo kislino. Slednja reagira s kalcitom in vodo v sadro in ogljikov dioksid. Pretvorba kalcita v sadro ob prisotnosti železovega sulfida običajno poteka po dveh reakcijah:

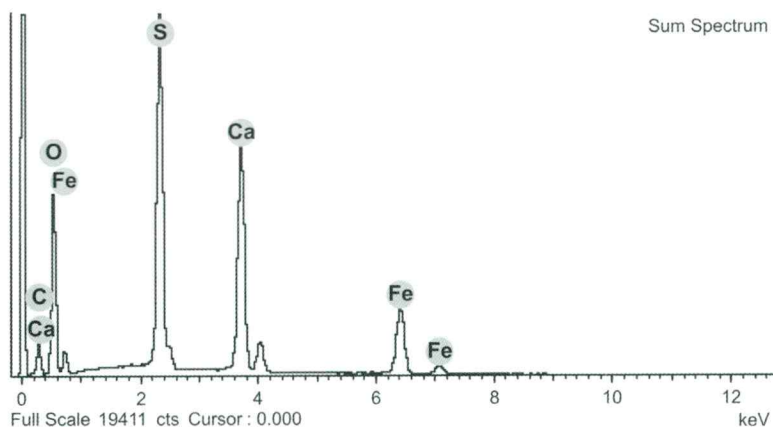
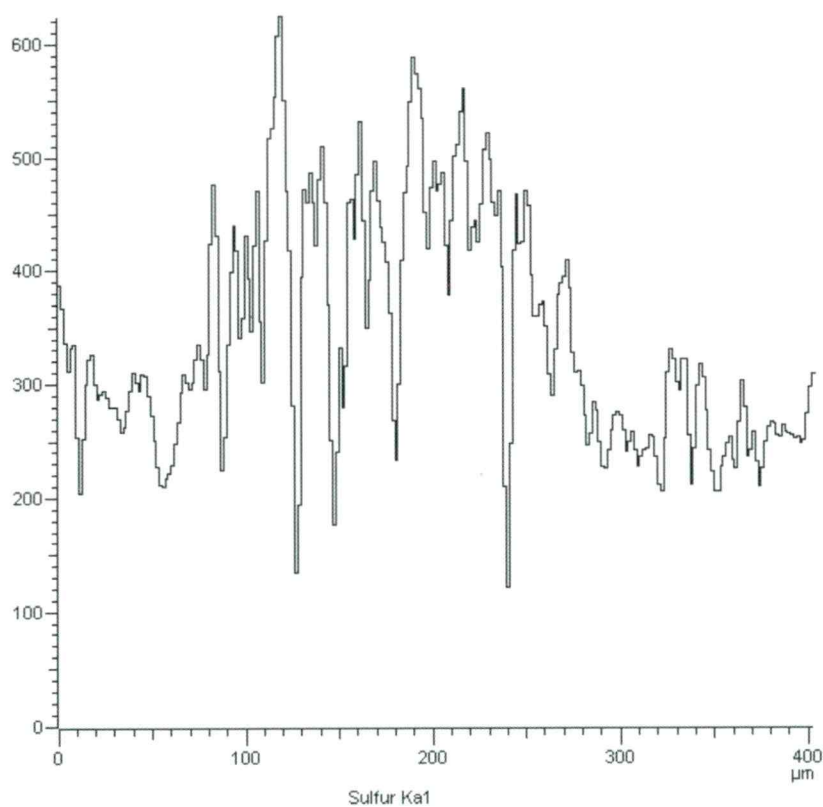
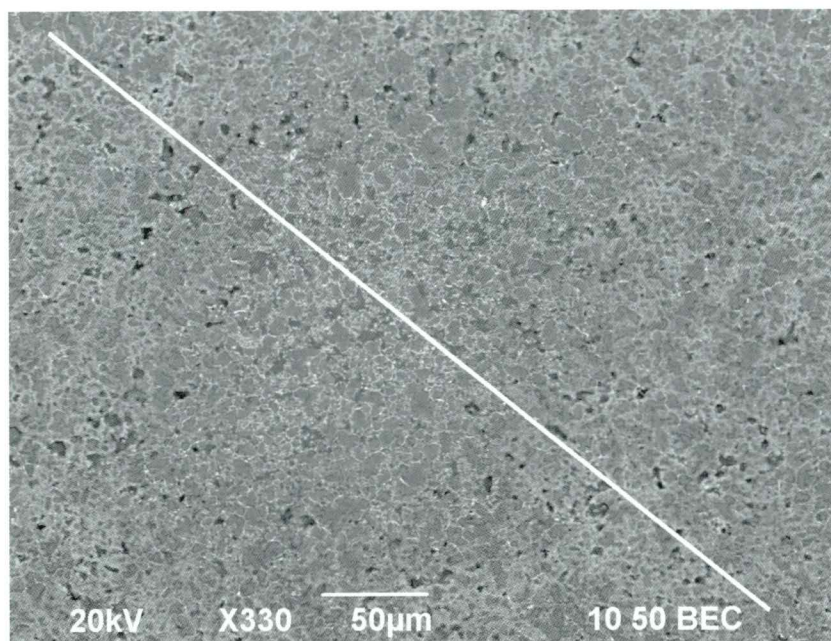


Vezivo

Vezivo zapolnjuje približno 40 % celotnega vzorca. Vezivo med zrn (sl. 2e) je večinoma zelo drobnozrnato. Njegova kemijska sestava je podobna povprečni sestavi celotnega vzorca (Tabela 1). Povprečna kemijska sestava veziva, določena z EDS analizo, ne ustreza nobenemu izmed znanih mineralov zato lahko sklepamo, da je vezivo najverjetneje sestavljeno iz kompleksne mešanice kalcita, železovega sulfida, sadre in produktov oksidacije železovega sulfida. Ocenjujemo, da je vezivo sestavljeno iz približno 60 % kalcita, 35 % železovega sulfida in 5 % sadre. Poleg tega je potrebno upoštevati, da je del železovega sulfida oksidiral v železov oksihidroksi sulfat. Ponekod, predvsem znotraj večjih kroglastih zrn, pa vezivo nadomešča čista sadra (sl. 2d).

Kroglaste tvorbe

Večje prekristaljene kroglaste tvorbe (sl. 2f) imajo povprečen premer 253 μm , ki se giblje med 206 in 304 μm . Kroglice so zgrajene iz okrog 70 μm debelih kroglastih sten, njihova notranjost pa je sestavljena iz podobnega materiala kot preostali del vzorca (sl. 2d). Za razliko od preostalega vzorca so minerali, ki zapolnjujejo notranjost kroglic, kemijsko bolj čisti. Zrna kalcita so tako obdana s skorjami čistega železovega sulfida, vmesne prostore med kalcitnimi zrn in skorjami železovega sulfida pa večinoma zapolnjujejo polja čiste sadre in tako nadomeščajo vezivo iz mešanice železovega sulfida, kalcita in sadre. Linijska EDS analiza (sl. 3) je pokazala tudi povišano vsebnost žvepla v notranjosti kroglic, kar je najverjetneje posledica prisotnosti večje količine sadre in železovega sulfida. Ker so kroglasta zrna močno prekristaljena, ni bilo možno ugotoviti ali gre za prvotno organske ali anorganske tvorbe.



Sl. 3.
SEM (BSE) posnetek kroglastega zrna. Črta na posnetku označuje območje linijske EDS analize. Graf v sredini prikazuje spreminjanje relativne vsebnosti žvepla preko analiziranega zrna. V EDS spektru (dno slike) je poleg izrazite spektralne linije za žveplo razločno opazna prisotnost kalcija in železa. Povišana vsebnost žvepla znotraj kroglastega zrna je tako najverjetneje posledica prisotnosti večje količine sadre in železovega sulfida.

Fig. 3.
SEM (BSE) image of the spherical grain. Line on the image marks the area of EDS line analysis. Graph in the centre shows variations in the relative sulphur content across the analysed grain. In the EDS spectrum (bottom), calcium and iron peaks can be observed besides a distinctive sulphur spectral line. Elevated sulphur content within the spherical grain thus most probably reflects higher contents of gypsum and iron sulphide.

Izvor in nastanek

Ob upoštevanju makroskopskih značilnosti, kemijske in mineralne sestave ter notranje zgradbe vzorca sklepamo, da primerek ni meteorit ampak piritno in/ali markazitno kalcitna konkrecija.

Karbonatne konkrecije se lahko pojavljajo tako v samem premogu kot v krovni oziroma prikamnini premoga (McCULLOUGH, 1977). Če konkrecije v premogu vsebujejo vidne rastlinske ostanke, lahko tudi v obliki mineralnih psevdomorfoz, jih imenujemo premogove krogle (ang. coal balls).

Premogove krogle so znane predvsem iz evropskih in severnoameriških premogov zgornje karbonske starosti in kitajskih premogov permske starosti, ki so v večini primerov nastale v močvirnem okolju z občasnimi vplivi bližnjega morja (SCOTT, 2003). Opisane pa so bile tudi mlajše karbonatne konkrecije iz oligocensko-pliocenskega lignita (YUMING et al., 1987) ter sulfatno-karbonatne konkrecije iz rjavega premoga neogenske starosti (YUMING et al., 1985) iz južnega dela Kitajske, katerih nastanek je bil pogojen z dotokom karbonatnih mineralizacijskih raztopin iz sedimentov plitvega jezera. V večini od teh paleozojskih in kenozojskih premogovih krogel so našli relativno dobro ohranjene mineralizirane rastlinske ostanke. Premogove krogle so običajno zgodnjediagenetske subsferične karbonatne konkrecije, ki nastanejo v zgodnji fazi nastanka premoga v šotnem močvirju in vsebujejo mineralizirane rastlinske ostanke. Rastlinski ostanki v šoti so lahko zaradi spremenljivih pogojev v sedimentacijskem bazenu pred mineralizacijo doživeli različno stopnjo razgradnje, pri čemer so se njihove strukture delno ali popolnoma zabrisale (PERKINS, 1976; McCULLOUGH, 1977). Za karbonatne premogove krogle je značilno, da lahko vsebujejo tudi do okrog 90 % kalcita in skoraj 8 % pirita, saj so nastale večinoma v anoksičnih pogojih. Zaradi vsebnosti pirita imajo relativno visoko gostoto ($2,7 \text{ g/cm}^3$) v primerjavi s konkrecijami iz krovnine (McCULLOUGH, 1977).

Za karbonatne konkrecije v krovinskih plasteh premogov zgornjekarbonske starosti (Alleghe series) večinoma velja, da so nastale v morskem sedimentu v nekoliko globljem in mirnem okolju v času zgodnje diageneze (McCULLOUGH, 1977). Nastale so z obarjanjem kalcijevega karbonata iz medzrnskih raztopin, katerih izvor je bila najverjetneje morska voda, okrog jeder. Jedra predstavljajo petrificirani rastlinski ostanki, lupine školjk ali fragmenti kamnin. Do obarjanja karbonata je najverjetneje prišlo zaradi lokalnih sprememb v pH (zvišanje pH), kot posledica povišanja koncentracije amoniaka okrog jeder konkrecij zaradi razgradnje organske snovi (WEEKS, 1957; HORNE & TAYLOR, 1969). Konkrecije iz krovnine lahko vsebujejo ohranjene fosilne ostanke trdnjših skeletov organizmov, pogoste pa so tudi septarijske razpoke, ki so nastale med primarno cementacijo (McCULLOUGH, 1977). Karbonatne konkrecije iz krovnine večinoma gradijo kalcit, glineni minerali in kremen ter le malo pi-

rita. Zaradi manjše količine pirita imajo te konkrecije relativno nižjo gostoto ($2,4 \text{ g/cm}^3$) kot premogove krogle (McCULLOUGH, 1977).

Konkrecije, ki se pojavljajo v trboveljskem premogu, so po sestavi večinoma sideritne, kremenove, kalcitne in sulfidne. Nastopajo predvsem v obliki jalovih vložkov, ki poleg tufskih, glinastih in karbonatnih plasti delijo premogovo plast v več odsekov (KUŠČER, 1967; KOČEVAR, 1991; UHAN, 1995; HAFNER, 2001). Po podatkih dolgoletnega sodelavca Rudnika Trbovlje geologa Goceta Mitrevskega (ustno sporočilo, 2011) karbonatnih konkrecij v krovni premogovega sloja v trboveljskem rudniku doslej niso našli.

V primeru nastanka premogovega sloja v Trboveljski formaciji se je pri prehodu iz močvirskega v jezersko sedimentacijsko okolje nad šoto pričel odlagati lapor (HAFNER, 2001), ki je najverjetneje predstavljal tudi vir karbonatnih mineralizacijskih raztopin. Raztopine so impregnirale šotni material in pod ustreznimi kemijskimi pogoji (višji pH, nižji Eh) (PERKINS, 1976) so s precipitacijo kalcita in železovega sulfida nastale karbonatne konkrecije bogate s piritom in/ali markazitom. Zaradi izrazite prekrystalizacije in piritizacije v pozni diagenezi (CROSS & KOSANKE, 1995) so se prvotne notranje strukture konkrecij najverjetneje močno spremenile in zabrisale.

Glede na makroskopske značilnosti, fizikalne lastnosti in mineralno sestavo (pretežno kalcit in železov sulfid) lahko sklepamo, da je obravnavana piritno in/ali markazitno karbonatna konkrecija lahko t.i. premogova krogla (ang. coal ball), ki je bila tako močno prekrystaljena, da se njena notranja struktura ni ohranila. Strukturo rastlinskega izvora bi lahko predstavljale zelo močno prekrystaljene, in zato težko opazne, kroglaste tvorbe znotraj konkrecije.

Zaključki

Z izvedenimi raziskavami smo opredelili domnevni meteorit glede na njegove makroskopske značilnosti in fizikalne lastnosti, ocenili njegovo kvantitativno kemijsko in mineralno sestavo s SEM/EDS ter ocenili njegov izvor in nastanek. Na podlagi značilnosti preiskanega primerka, kot so zunanja oblika, nemagnetnost, gostota in reakcija z razredčeno (10 %) HCl, smo ovrgli domnevo, da gre za meteorit in ugotovili, da je primerek konkrecija, ki vsebuje kalcit. Nadaljnje raziskave s SEM/EDS so pokazale, da je vzorec relativno homogen in sestavljen iz prevladujočih nepravilno oblikovanih kalcitnih zrn, ki so obdana s skorjami pirita in/ali markazita in vmesnimi plastmi sadre, ter veziva iz zelo drobnozrnate mešanice kalcita, železovega sulfida, sadre in produktov oksidacije železovega sulfida. Kemijska sestava veziva je podobna povprečni kemijski sestavi celotnega vzorca. Na podlagi mineralne sestave smo ocenili, da je obravnavani primerek piritno in/ali markazitno kalcitna konkrecija, verjetno t.i. premogova krogla, ki je nastala s karbonatno

mineralizacijo znotraj šote v zgodnji diagenezi premoga v šotnem močvirju in je bila kasneje tako prekristaljena, da njena notranja struktura skoraj ni več razločljiva.

Zahvala

Raziskava je bila izvedena v okviru raziskovalnega programa Podzemne vode in geokemija (P1-0020), ki ga financira Agencija za raziskovalno dejavnost Republike Slovenije (ARRS). Avtorji se zahvaljujejo Rudniku Trbovlje, posebej skrbnici mineraloške zbirke, geologinji Branki Bravec, ki je prijazno odstopila del primerka za analizo, dolgoletnemu vodji geološke službe v zasavskih premogovnikih Gočetu Mitrevskemu za nekatera koristna pojasnila o konkretacijah v zasavskem premogu in njegovi krovlini, ter tehničnemu sodelavcu Mladenu Štumergarju za pomoč pri izdelavi poliranega obrusa.

Literatura

- BARKER, W. & FOURNELLE, J. 1996: X-ray Compositional MicroAnalysis: EDS and WDS, Chapter 9 of *Electron Microscopy: Theory and Practice*. University of Wisconsin - Madison: 1-12.
- BARTHELMY, D. 2010: The Mineralogy Database [online]. [citirano 8. 6. 2011]. Dostopno na svetovnem spletu: < <http://webmineral.com/> >
- BRITT, D. T. & CONSOLMAGNO, G. J. 2004: Meteorite porosities and densities: A review of trends in the data. *Lunar and Planetary Science XXXV*: 2108.pdf.
- CROSS, A. T. & KOSANKE, R. M. 1995: History and development of Carboniferous palynology in North America during early and middle twentieth century. In: LYONS, P. C., DARRAH, W. C., MOREY, E. D. & WAGNER, R. H. (eds.): *Historical Perspective of Early Twentieth Century Carboniferous Paleobotany in North America*. Geological Society of America: 353-387.
- FÖRSTNER, U. & WITTMANN, G. T. W. 1983: *Metal pollution in the aquatic environment*. Springer-Verlag (Berlin, New York): 486 p.
- HAFNER, G. 2001: Sedimentološke značilnosti trboveljskih plasti. Magistrsko delo, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Oddelek za geologijo, Ljubljana: 105 p.
- HORNE, R. R. & TAYLOR, B. J. 1969: Calcareous concretions in the lower Cretaceous sediments of south-eastern Alexander Island. *British Antarctic Survey Bulletin*, 21: 19-32.
- KOČEVAR, H. 1991: Vpliv pepela z odlagališča Termoelektrarne Trbovlje na okolje. Magistrska naloga, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Ljubljana: 124 p.
- KUŠČER, D. 1967: Zagorski terciar. *Geologija*, 10: 5-85.
- LENARČIČ, T. 2009: Trbovlje – po dolgem in počez. Tiskarna Tori (Trbovlje): 344 p.
- McCULLOUGH, L. A. 1977: Early diagenetic calcareous coal balls and roof shale concretions from the Pennsylvanian (Allegheny series). *Ohio Journal of Science*, 77/3: 125-134.
- MERMUT, A. R. & KHADEMI, H. 2005: Gypsum formation in gypsic soils. In: LAL, R. (ed.): *Encyclopedia of soil science*, druga izdaja. CRC: 800-804.
- OSINSKI, G. R. & SPRAY, J. G. 2003: Evidence for the shock melting of sulfates from the Houghton impact structure, Arctic Canada. *Earth and Planetary Science Letters*, 215: 357-370.
- OXFORD INSTRUMENTS 2006: *INCA Energy Operator Manual*. Oxford Instruments Analytical Ltd. (High Wycombe): 84 p.
- PERKINS, T. W. 1976: Textures and conditions of formation of Middle Pennsylvanian coal balls, Central United States. The University of Kansas. *Paleontological contributions*, članek št. 82: 1-13.
- SCOTT, A. C. 2003: Coal balls. In: MIDDLETON, V. (ed.): *Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks*. Springer (Dordrecht): 146-149.
- TEMPLE, K. L. & DELCHAMPS, E. W. 1953: Autotrophic bacteria and the formation of acid in bituminous coal mines. *Applied microbiology*, 255-258.
- UHAN, J. 1996: Metodološki prispevek h geokemični razčlenitvi premogovih plasti. *Geologija*, 37/38 (1994/95): 305-319.
- WEEKS, L. G. 1957: Origin of carbonate concretions in shales, Magdalena Valley, Colombia. *Bulletin Geological Society of America*, 68/1: 95-102.
- YUMING, T., GELIN, P., JINGXIA, S. & CHENGLONG, S. 1987: Characteristics and geological significance of siliceous carbonate coal balls in tertiary deposits of the Cenozoic coal accumulation belt in South China. *Acta Sedimentologica Sinica* 4: ISSN:1000-0550.0.1987-04-004.
- YUMING, T., GELIN, P. & JINGXIA, S. 1985: Discovery and significance of sulfate coal ball in neogene sediments of Yiliang, Yunnan province. *Geotectonica Et Metallogenia*, 1: ISSN:1001-1552.0.1985-01-006