

## Pierwsze(?) polskie miejskie mikrometeority – analiza chemiczna i fazowa

Michał Kajewski<sup>1</sup>, Wojciech Durak<sup>1</sup>, Michał Maciak<sup>1</sup>, Grzegorz Ziemiak<sup>1</sup>



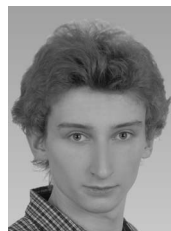
M. Kajewski



W. Durak



M. Maciak



G. Ziemiak

**The first(?) Polish urban micrometeorites – chemical and phase analysis.** *Prz. Geol.*, 72: 508–516; doi: 10.7306/2024.32

*Abstract.* Micrometeorites are extraterrestrial particles smaller than 2 mm that fall on the surface of a planetary body, allowing them to be collected and investigated. In this study, we collected a 30 kg sample of sediment gathered on the rooftop of Wrocław University, Poland. After separation and hand-picking, potentially extraterrestrial spherules were analysed using SEM-EDS and a Raman spectrometer. Nine spherules were positively identified as micrometeorites. They are characterized by a chemical composition comparable to carbonaceous chondrites. Six of them represent the barred olivine type, and the remaining three are of the cryptocrystalline type. Five out of the nine spherules contain metallic beads that are characterized by variable contents of oxygen, iron, and nickel, while one of the grains, partly covered in iron oxide, exhibits morphological features suggesting that the metallic bead escaped from the silicate body. Raman spectroscopic analyses revealed that the cosmic spherules consist mainly of olivine and magnetite. Additional Raman analyses were performed on the cryptocrystalline spherule with two beads along its elongation, revealing a continuous shift of characteristic olivine Raman peaks. The  $\sim 820\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$  Raman shift values near the heavier bead approach  $\sim 817\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 846\text{ cm}^{-1}$  towards the lighter one, which also corresponds with the change of the micrometeorite's black colour to a more greenish and translucent appearance near the lighter metallic bead. This suggests that at least surface crystallization of micrometeorites starts from a more forsteritic melt in the front, progressing towards more fayalitic compositions in the aerodynamic tail.

ules were positively identified as micrometeorites. They are characterized by a chemical composition comparable to carbonaceous chondrites. Six of them represent the barred olivine type, and the remaining three are of the cryptocrystalline type. Five out of the nine spherules contain metallic beads that are characterized by variable contents of oxygen, iron, and nickel, while one of the grains, partly covered in iron oxide, exhibits morphological features suggesting that the metallic bead escaped from the silicate body. Raman spectroscopic analyses revealed that the cosmic spherules consist mainly of olivine and magnetite. Additional Raman analyses were performed on the cryptocrystalline spherule with two beads along its elongation, revealing a continuous shift of characteristic olivine Raman peaks. The  $\sim 820\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$  Raman shift values near the heavier bead approach  $\sim 817\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 846\text{ cm}^{-1}$  towards the lighter one, which also corresponds with the change of the micrometeorite's black colour to a more greenish and translucent appearance near the lighter metallic bead. This suggests that at least surface crystallization of micrometeorites starts from a more forsteritic melt in the front, progressing towards more fayalitic compositions in the aerodynamic tail.

**Keywords:** micrometeorites, SEM-EDS, Raman spectroscopy, Wrocław

Pył w Układzie Słonecznym powstaje m.in. w wyniku uderzeń meteoroidów w powierzchnię Księżyca, planetoid oraz planet o rozrzedzonych atmosferach, takich jak Mars, a także podczas zderzeń planetoid. Procesy te uwalniają duże ilości materii o rozmiarach od typowych meteoroidów do międzyplanetarnych drobin pyłu. Większe fragmenty są przyciągane grawitacyjnie przez Słońce lub Jowisza – ciała z wewnętrznego i środkowego torusa głównego pasa planetoid kierują się ku Słońcu, natomiast te z pasa zewnętrznego są przyciągane przez Jowisza. Pył z tych źródeł może jednak dotrzeć do wewnętrznych części Układu Słonecznego (Maneck, 1976). Sublimacja lodu wodnego na powierzchniach aktywnych komet oraz lodowych planetoid również uwalnia pył. Jest to proces bardzo efektywny, ponieważ te małe, nieskonsolidowane ciała (zwykle o średnicy 1–10 km) są zbudowane z brudnego lodu (Maneck, 2003).

Mikrometeorytami są nazywane cząstki materii kosmicznej o wielkości poniżej 2 mm, które dotarły na powierzchnię planety lub innego ciała niebieskiego (Folco, Cordier, 2015; Przylibski, 2023). Wskaźnikiem pochodzenia pozaziemskiego materii jest głównie obecność częściowej lub całkowitej powłoki kryształów magnetytu wokół osobników, co jest uważane za wynik nagrzewania się podczas wejścia w atmosferę (Toppani i in., 2001; Toppani, Libourel, 2003). Ponadto mikrometeority często wykazują obecność metalicznego żelaza zawierającego nikiel, a sku-

pionego w jednej lub kilku częściach mikrometeorytu, oraz chondrytowy skład chemiczny dla pierwiastków głównych i pobocznych, to jest głównie Fe, Mg, Si, O oraz podrzędnie Ni (Genge i in., 2008). Dodatkowo cechą dyskryminującą pozaziemskie pochodzenie jest wysoka zawartość tytanu, potasu i sodu. Do 2015 r. znajdowano głównie mikrometeority z okolic polarnych oraz obszarów odległych od zanieczyszczeń miejskich (Nordenskjöld, 1874; Genge i in., 2017; Suttle i in., 2021). Pozytywnie weryfikowano również sferule kosmiczne pozyskiwane z obszarów pustynnych (van Ginneken i in., 2004) oraz z ilów i osadów jezior (Marini i in., 2004; Stankowski i in., 2011).

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie problemu poszukiwania pyłu kosmicznego w miejskich osadach atmosferycznych, objaśnienie metodyki podjętych prac oraz powierzchniowa analiza fazowa i chemiczna wybranych mikrometeorytów pozyskanych z pyłów miejskich.

### POBÓR PRÓBEK I PROCES SEPARACJI

Miejscem pozyskania materiału do badań był dach Instytutu Nauk Geologicznych Wydziału Nauk o Ziemi i Kształtowania Środowiska Uniwersytetu Wrocławskiego, ul. Maxa Borna 9, o powierzchni ok. 800 m<sup>2</sup>. Budynek znajduje się w centrum miasta w odległości ok. 500 m od elektrociepłowni Wrocław (ryc. 1). Dach oczyszczony z zanieczyszczeń wielkogabarytowych (tj. materia organiczna

<sup>1</sup> Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, pl. Maxa Borna 9, 50-204 Wrocław; [grzegorz.ziemiak@uwr.edu.pl](mailto:grzegorz.ziemiak@uwr.edu.pl); ORCID ID: M. Kajewski – 0009-0003-6304-7519, W. Durak – 0009-0001-6727-3180, M. Maciak – 0009-0009-3509-5656, G. Ziemiak – 0000-0003-3332-4725



**Ryc. 1.** Lokalizacja dachu Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Wrocławskiego opróbowanego w celu poszukiwań mikrometeorytów

**Fig. 1.** Location of the rooftop of the Institute of Geological Sciences, University of Wrocław, where micrometeorite sampling was performed

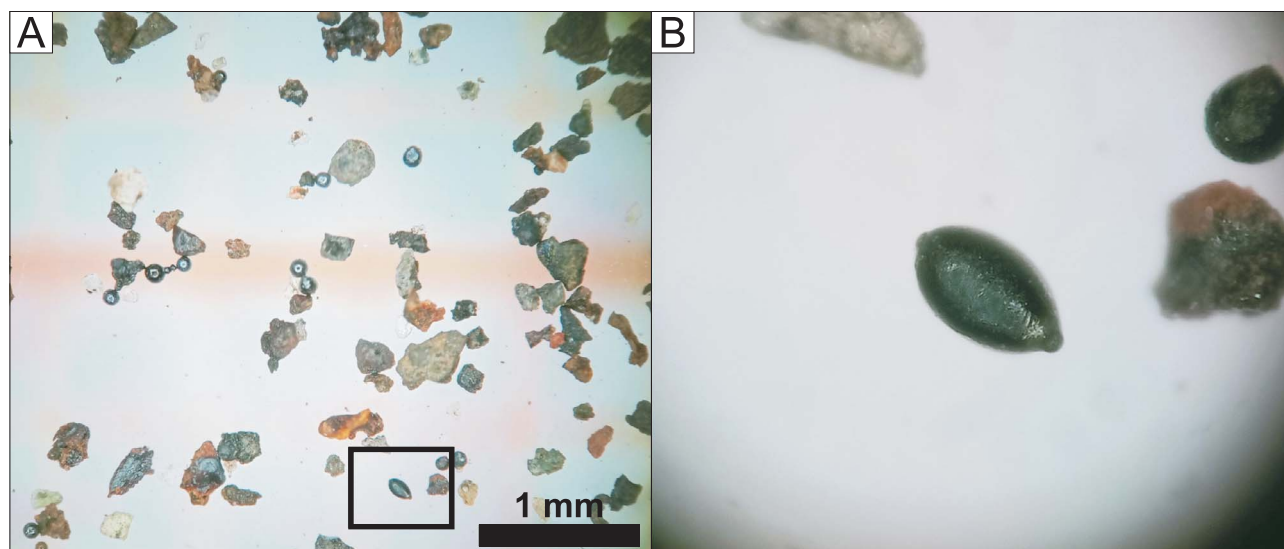
o frakcji większej niż ok. 3 cm) został zamieciony szczotką z grubym włosiem, w celu oderwania i usunięcia tkwiących w szczelinach dachu ziaren frakcji pyłastej i piaskowej. Następnie powierzchnia została dokładnie oczyszczona odkurzaczem. Zebrany materiał przełożono do pojemnika, zalano wodą i wymieszano w celu wstępnej dekantacji materii organicznej. Proces mieszania i dekantacji prowadzono do momentu uzyskania przezroczystej zawiesiny w pojemniku. Po osuszeniu materiał został zważony, a masa suchego materiału wyniosła 30 kg.

W kolejnym kroku materiał został rozdzielony na frakcje przy pomocy wytrząsarki grawitacyjnej o gradacji sit: 500, 375, 250 oraz 125  $\mu\text{m}$  i przełożony do pojemników. Dla frakcji powyżej 500  $\mu\text{m}$  i poniżej 125  $\mu\text{m}$  nie były wykonywane dalsze czynności. Następnie przeprowadzono separację magnetyczną w celu odrzucenia ziaren kwarcowych, stanowiących przeważającą masę zebranego pyłu, jednoczesnemu podkoncentrowaniu ziaren ferromagnetycznych. Każdą z frakcji, osobno, równomiernie rozłożono w pojemniku, następnie przykładając magnes neodymowy o wymiarach 30  $\times$  30  $\times$  10 mm do pyłu, oddzielono separat magnetyczny od pozostałych zanieczyszczeń. Każdą z uzyskanych frakcji ponownie przełożono do pojemników, zalano wodą i energicznie wymieszano. Unoszącą się w toni materię usunięto. Proces powtarzano do momentu uzyskania klarownej cieczy oraz minimalnej ilości cząstek zawieszonych w toni. Część niemagnetyczna stanowiła ponad 75% masy zebranego materiału. Pozostały separat magnetyczny osuszono i przebadano pod lupą binokularną Nikon SMZ18 Stereo Microscope pod kątem obecności mikrometeorytów. Większość uzyskanej magnetycznej frakcji sta-

nowiły fragmenty pokrycia dachu, magnetytowe sferule z pobliskiej elektrociepłowni węglowej oraz fragmenty skał użyte jako wypełniacz do papy.

### KRYTERIA ROZPOZNAWANIA I ANALIZA MIKROMETEORYTÓW

Potencjalne mikrometeority zostały wybrane ręcznie przy użyciu mikroskopu stereoskopowego. Wizualne odróżnienie mikrometeorytów od pozostałych sferul jest możliwe dzięki cechom, jakimi charakteryzują się te, które powstały w wyniku ablacji w atmosferze. Głównymi kryteriami optycznego wydzielenia mikrometeorytów i dyskwalifikacji pozostałych sferul były: obły lub opływowy aerodynamiczny kształt, listewkowe lub automorficzne mikrokryształy oliwinu, obecność jąder krystalizacji, przeważający szklisty oraz metaliczny połysk. Dodatkowym kryterium była przeważnie ciemniejsza barwa niektórych osobników w stosunku do pozostałych sferul antropogenicznych. Sferule genezy antropogenicznej w analizowanym materiale prawie zawsze miały kulisty lub wydłużony, gruszkowaty kształt. Dodatkowo widoczne były "południkowe" linie, przebiegające po osobnikach okrągłych, gruszkowate sferule zaś, nierzadko występują pod postacią pękniętych, pustych, wydłużonych sfer. We wszystkich zaobserwowanych sferulach antropogenicznych, w większym lub mniejszym stopniu, były widoczne powyższe cechy. Pod względem składu chemicznego pył kosmiczny w postaci mikrometeorytów dzieli się na trzy główne typy: I – żelazny (*iron*), G – szklisty (*glass*) oraz S – krzemianowy (*silicate*). Ostatni z wymienionych rodzajów jest naj-



**Ryc. 2.** **A** – przykładowe zdjęcie materiału po separacji przeglądane pod mikroskopem, **B** – zbliżenie na cząstkę zweryfikowaną pozytywnie jako przykład mikrometeorytu, a prezentowaną dalej na ryc. 6

**Fig. 2.** **A** – example of a microphotograph of the separated material undergoing picking under the microscope, **B** – close-up of the particle positively verified as micrometeorite and presented in Fig. 6

częściej występującym typem sferul kosmicznych (Brownlee i in., 1997; Taylor i in., 2000; Suttle i in., 2021). Do grupy mikrometeorytów S zalicza się kilka podgrup sferul wydzielonych na podstawie tekstury oraz odmiennej temperatury krystalizacji (Genge i in., 2008). Biorąc pod uwagę cechy morfologiczne, mikrometeority typu krzemianowego można podzielić na poszczególne grupy:

- BO – listewkowy oliwin,
- PO – porfirowy oliwin,
- Cc – kryptokrystaliczny,
- V – szklisty.

W ramach typu Cc wyróżnia się trzy podgrupy:

- typ Cc-n – tzw. normalny,
- Cc-mc – mikrokrystaliczne z widoczną teksturą listewkową mniejszych rozmiarów,
- typ Cc-t („skorupa żółwia”, *Cryptocrystalline-turtleback*).

Ostatni z tych rodzajów cechuje się wykształceniem kilku inicjalnych ogonów, przypominających wyglądem „skorupę żółwia” (Suttle i in., 2021). Skład chemiczny mikrometeorytów typu S w przeważającej mierze cechuje zawartość tlenu, magnezu, krzemu i żelaza, podczas gdy niewielki udział mają wapń, glin oraz nikiel (Genge i in., 2008, 2017). Z mineralogicznego punktu widzenia skład mikrometeorytów obejmuje oliwin, piroksen oraz magnetyt lub wüsty (Genge i in., 2008).

Weryfikacja pochodzenia zebranych sferul została przeprowadzona za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego JEOL JSM-IT 100 InTouchScope™ w trybie wstecznie rozproszonych elektronów (BSE) ze spektrometrem z dyspersją energii promieniowania rentgenowskiego (EDS). Wykonano obszarowe (powyżej  $50 \mu\text{m}^2$ ) analizy zarówno krzemianowych, jak i metalicznych części mikrometeorytów. Do analizy fazowej zastosowano metodę spektroskopii Ramana z wykorzystaniem mikroskopu Renishaw inVia confocal Raman. Uzyskane podczas tych badań informacje na temat ich składu chemicznego i mineralnego pozwoliły na ustalenie, które ze sferul charakteryzują się składem typowym dla materii pozaziemskiej.

## REZULTATY

Podczas ręcznego wybierania pod mikroskopem wyselekcjonowano ok. 100 sferul, które charakteryzowały się cechami sugerującymi potencjalne pozaziemskie pochodzenie (ryc. 2). W wyniku analiz sferul, które mogą być mikrometeorytami, pozytywnie zweryfikowano 9 sferul, które należy zaliczyć do typu S (tab. 1). Zawierają one mikrofenokryształy oliwinu, krzemianowy stop w formie szklistej oraz obszarowe koncentracje żelaza i niklu (ryc. 3). W omawianym zbiorze przeważa typ BO. Wielkość znalezionych mikrometeorytów BO to 130–313  $\mu\text{m}$ , natomiast dla pozostałych sferul typu CC wynosi 104–206  $\mu\text{m}$ . Wśród zebranych sferul znalezione zostały pojedyncze osobniki należące do typu Cc-n, Cc-mc i Cc-t.

Dzięki zastosowaniu półilościowej analizy obszarowej EDS części krzemianowych mikrometeorytów możliwe było określenie zakresów zawartości poszczególnych składników dla opisywanych sferul: O (30–43%), Si (13–20%), Mg (11–18%) i Fe (12–41%) (tab. 2). W przypadku pierwiastków pobocznych dla typu BO odnotowano zakresy wartości dla: Al (0,85–2,52%), Ca (0,58–2,2%), Cr (0,31–0,7%), Mn (0,2–0,4%), oraz dla sferul kryptokrystalicznych: Al (1,54–2,02%), Ca (0,27–2,4%), Cr (0,22–0,47%), Mn (0,18–0,59%) Na powierzchni niektórych mikrometeorytów można zaobserwować fragmenty o sferycznym kształcie, gładkiej teksturze oraz niekiedy równej i wygładzonej powierzchni, które można genetycznie określić jako jądra uciezkowe (*bead*; ryc. 3A, B). Poddanie ich analizie przy pomocy EDS wykazało, że zawierają w znaczącej przewadze dwa główne pierwiastki Fe (23–61%) i Ni (1–45%) oraz zróżnicowaną zawartość tlenu. Zaobserwowano je w czterech mikrometeorytach typu BO i jednym CC, który posiada dwa takie obszary na swojej powierzchni. Ich rozmiary to 36–100  $\mu\text{m}$  w przypadku typu BO, natomiast dla sferuli mikrokrystalicznej jest to 20–25  $\mu\text{m}$ . W przypadku mikrometeorytu CC-mc jądra uciezkowe różnią się składem. Jedno z nich zawiera ~30% żelaza i ~45% niklu, podczas gdy drugie, optycznie większe, zawiera ~47% żelaza i ~28% niklu. Jeden mikrometeoryt

**Tab. 1.** Zestawienie wszystkich znalezionych podczas tego badania mikrometeorytów wraz z klasyfikacją teksturalną, opisem oraz minimalną, maksymalną i średnią średnicą**Table 1.** Summary of all collected urban micrometeorites along with textural classification, description, as well as minimum, maximum and average diameters

Nazwa Name	Typ Type	Opis Description	D max D max	D min D min	D śr D av.
UWrMM1	BO	ślady zaawansowanego wietrzenia pomiędzy jądrem ucieczkowym i stopem krzemianowym <i>significant weathering between bead and silicate melt</i>	308	243	276
UWrMM2	BO	jądro ucieczkowe lekko wystające ponad powierzchnię, równoległe ułożenie listewek oliwinu <i>bead slightly protruding, parallel barred olivine crystals</i>	332	258	295
UWrMM3	BO	regularny układ listewek oliwinu, brak jądra, za to wykrywalna zawartość niklu w krzemianach <i>regular barred olivine crystals, no bead, detectable nickel content in silicates</i>	205	188	196
UWrMM4	CC	silnie wydłużony, z dwoma jądrami ucieczkowymi wieńczącymi końce dłuższej osi <i>strongly elongated with two beads protruding on the long axis</i>	188	100	144
UWrMM5	BO	regularny układ listewek oliwinu, jądro ucieczkowe częściowo odspajające się <i>regular barred olivine crystals with protruding bead separating from silicate body</i>	221	197	209
UWrMM6	BO	pęknięcie biegnące przez środek sferuli zarośnięte magnetytem, jądro ucieczkowe <i>crack in the middle of the spherule covered with magnetite, bead</i>	169	142	155
UWrMM7	CC	szkliwo krzemianowe z nielicznymi, piramidalnymi zarodkami krystalizacji, wgłębienie pozostałe po jądrze ucieczkowym otoczone magnetytem pokrywającym ~1/3 sferuli <i>silicate melt with few pyramid-shape crystalization fronts, a hole after escaped bead covered with magnetite up to 1/3 of micrometeorite</i>	209	187	198
UWrMM8	BO	regularny układ listewek oliwinu <i>regular barred olivine crystals</i>	132	112	122
UWrMM9	CC-t	szkliwo krzemianowe z dużą ilością zarodków krystalizacji tworzących teksturę „skorupa żółwia” <i>silicate body with multiple crystalization seeds – turtleback type</i>	114	106	110

typu CC-n wykazuje charakterystyczną budowę z pustką otwartą ku jego zewnętrznej części i otoczoną obszarem wzbogaconym w Fe, ale bez charakterystycznej dla jądra ucieczkowego nagromadzenia tlenków żelaza i niklu (ryc. 3C).

Dodatkowym krokiem było znormalizowanie procentowych zawartości pierwiastków w analizowanych mikrometeorytach do składu chondrytów węglistych typu Ivuna, które są standardem geochemicznym budowy Układu Słonecznego (King i in., 2020; ryc. 4) Wszystkie cząstki mają zbliżony do chondrytowego skład, przy czym zdecydowana większość udziału poszczególnych pierwiastków zmienia się w granicach jednego rzędu wielkości w stosunku do wartości chondrytów typu CI. Sumarycznie w przypadku glinu wykazano podwyższoną zawartość w stosunku do standardu Ivuna (od 0,9× do 2,3×), natomiast wapnia – szeroki zakres wartości (0,1×–2,0×), podczas gdy główne składniki (Si, Mg i Fe) mają zawartość zbliżoną do wzorca, przy żelazie wykazującym najwyższe różnice. Zawartość chromu i manganu waha się między ~2,0× a 0,4× wartości po znormalizowaniu. Obserwowany jest również niski udział tlenu (0,4×–0,65×).

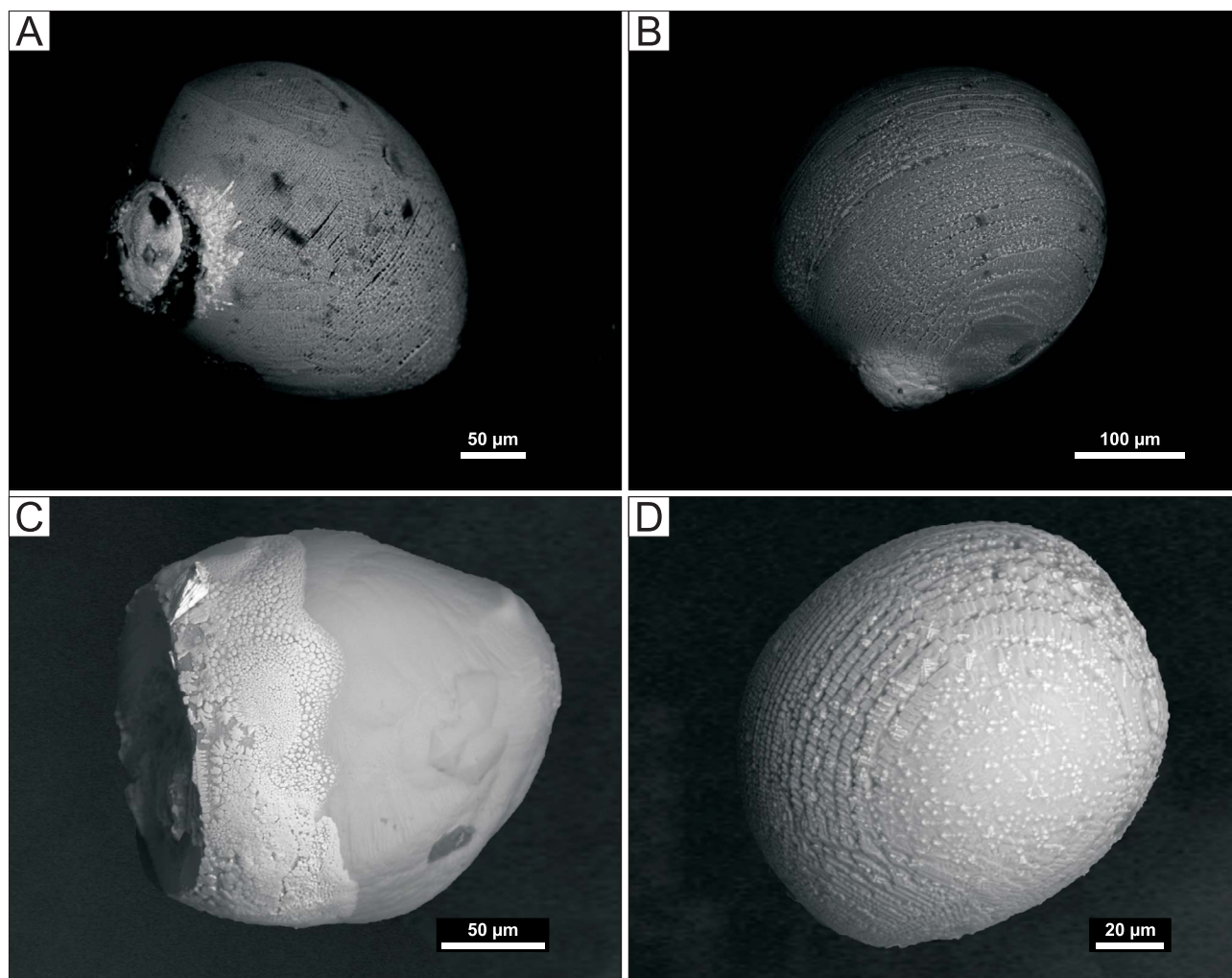
Materiał badawczy poddano analizie fazowej za pomocą spektroskopu ramanowskiego. Przedstawione na wykresie przesunięcie ramanowskie wartości bliskiej lub równej 670 cm<sup>-1</sup> odpowiada magnetytowi, natomiast pasma ok. 820 cm<sup>-1</sup> oraz 850 cm<sup>-1</sup> należy interpretować jako

odpowiadające oliwinowi z przewagą forsterytu (ryc. 5). Dodatkowo szczegółowo zbadany został mikrometeoryt typu kryptokrystalicznego z grupy mikrokrystalicznej, na którym wykonano siedem analiz wzdłuż jego aerodynamicznej osi (ryc. 2B, 6A). Analizy wykazały pozycję pasm ramanowskich w okolicy 820 cm<sup>-1</sup> oraz 850 cm<sup>-1</sup> w okolicy górnego (ryc. 6B), cięższego jądra z większą zawartością niklu. Systematyczne przesunięcie pasm ramanowskich do wartości ok. wartości 817 cm<sup>-1</sup> oraz 846 cm<sup>-1</sup> jest obserwowane w części, w której mieści się lżejsze jądro (dolne). Zmiana stosunków mineralnych na powierzchni badanego ciała ma charakter zbliżony do ciągłego.

## DYSKUSJA

Identyfikacja potencjalnych mikrometeorytów na etapie przeglądania pod mikroskopem optycznym jest możliwa dzięki cechom charakteryzującym mikrometeority, których większość sferul pochodzenia antropogenicznego jest pozbawiona. Są to:

- opływowy, aerodynamiczny kształt, który powstaje w wyniku formowania się przy dużym oporze powietrza, brak oznak zderzenia z innymi obiektami. Sferule antropogeniczne formują się przy daleko niższych oporach ruchu, najczęściej bywają więc bardziej zbliżone kształtem do kuli bądź przyjmują kształty, które nie są aerodynamiczne, często można



**Ryc. 3.** Przykładowe obrazy BED znalezionych mikrometeorytów: **A** – UWRMM1 – mikrometeoryt typu BO z jądrem ucieczkowym; **B** – UWRMM2 – mikrometeoryt typu BO z jądrem ucieczkowym o rozmiarze maksymalnym 313 µm; **C** – UWRMM7 – mikrometeoryt typu CC-n z pustką po jądrze ucieczkowym; **D** – UWRMM3 – mikrometeoryt typu BO bez jądra ucieczkowego, ale z wykrywalną zawartością niklu na powierzchni ziarna. Na powierzchni zauważalne są dendrytyczne kryształy magnetytu

**Fig. 3.** Examples of BED images of collected micrometeorites: **A** – UWRMM1 – BO-type micrometeorite with protruding metallic bead; **B** – UWRMM2 – Bo – type micrometeorite with protruding metallic bead and a maximum size of 313µm; **C** – UWRMM7– CC-n type micrometeorite with a hole after the escape of metallic bead; **D** – UWRMM3 – BO – type micrometeorite with no metallic bead, but detectable nickel content on its surface. Note the christmas tree magnetite crystals on the surface

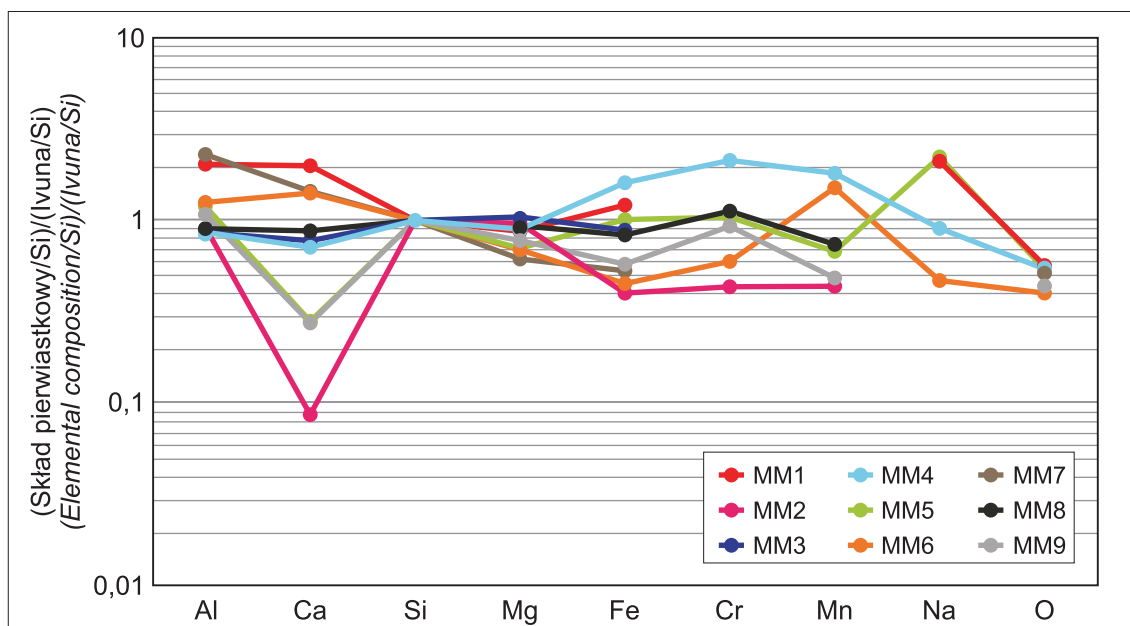
- też na nich zaobserwować oznaki zderzeń z innymi obiektami w postaci dużych, płaskich powierzchni;
- ❑ mają szklisty bądź tłusty połysk, najczęściej ciemne barwy i są nieprzezroczyste. Znaczna większość ferromagnetycznych sferul antropogenicznych ma połysk metaliczny bądź szklisty, ale ma przy tym jaskrawe barwy lub jest wyraźnie przejrzysta;
  - ❑ jądra ucieczkowe, jeśli się pojawiają, są w miejscach aerodynamicznie zgodnych z frontem przelotu ciała bądź, jeśli sferula posiada dwa jądra ucieczkowe, wieńczą one końce osi jej wydłużenia, co jest wynikiem szybkiego wirowania ciała. Jądra metaliczne w sferulach antropogenicznych najczęściej rozmieszczone są przypadkowo;
  - ❑ mikrometeority podróżują przez atmosferę samotnie, są więc pojedynczymi sferulami. Zanieczyszczenia antropogeniczne są często zbudowane z agregatów mineralnych bądź kilku sklejonych ze sobą sferul;
  - ❑ mikrometeority krzemianowe mają jeden z typów tekstur, jakimi są BO, PO, CC czy V. Tekstury tego

typu są bardzo charakterystyczne i podczas naszych badań nie udało się odnaleźć ich w zanieczyszczeniach antropogenicznych, z wyjątkiem typu V, który jednak nie spełnia innych wyżej wymienionych cech.

Mikrometeority typu S charakteryzuje zbliżony skład chemiczny pod względem proporcji pierwiastków głównych, tj. krzemu, magnezu i żelaza, co pozwala porównać obiekty niniejszego badania do kolekcji mikrometeorytów antarktycznych (Genge i in., 1997). Za główne kryterium identyfikacji mikrometeorytów uznaje się analizę ich składu chemicznego. Jednym z podstawowych narzędzi do tego wykorzystywanych (Suttle i in., 2021) jest porównanie zawartości głównych pierwiastków do chondrytowego wzorca. Skład chemiczny zebranych sferul mieści się w zakresie jednego rzędu wielkości od tych dla chondrytów typu CI (ryc. 4). Obniżone zawartości zarówno w przypadku niklu, jak i siarki są cechami wspólnymi dla większości mikrometeorytów i są rutynowo przypisywane utracie przez odparowanie siarki wyrzutu jąder o dużej gęstości, bogatych w nikiel (Brownlee i in., 1997), lub przez wymywanie podczas ziemskiej erozji i kontaktu z wodą (Kurat

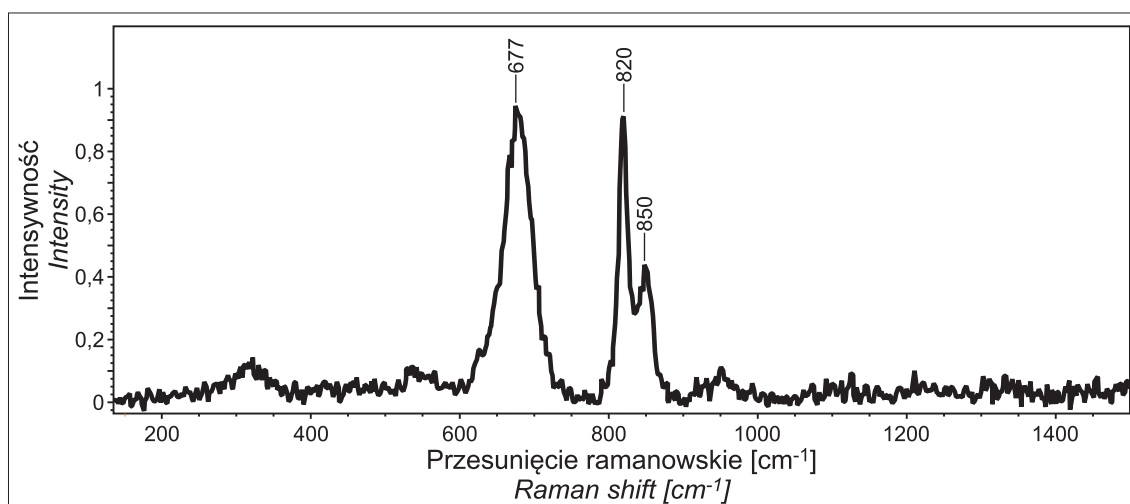
**Tab. 2.** Zestawienie analiz chemicznych (uzyskanych poprzez analizę EDS bez normalizacji na powierzchni mikrometeoroidów) dla wszystkich pozyskanych miejskich mikrometeoroidów  
**Table 2.** Summary of chemical analyses (obtained through EDS analysis without normalization on the surface of micrometeorites) for all of the collected urban micrometeorites

Nazwa Name	Rodzaj analizy Type of analysis	Miejsce Spot	O	Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Zn	V
UWR MM 1	obszar area	krzem. silicate	39,55		15,99	1,06	16,29				1,01				26,09				
	punkt spot	jądro bead	23,78	1,85			1,26								52,85	17,72		2,54	
UWR MM 2	obszar area	krzem. silicate	43,05		11,51	3,37	19,91	0,59	0,26		2,29				18,95				0,09
	punkt spot	jądro bead	38,77				2,88	1,90							56,45				
UWR MM 3	obszar area	krzem. silicate	35,01	1,34	11,44	2,13	14,01	1,17	0,61	0,52	2,21				30,65	0,91			
UWR MM 4	obszar area	krzem. silicate	43,72		18,76	1,64	20,34	0,03			0,14	0,11	0,22	0,16	14,87				
	punkt spot	jądro 1 bead 1	17,49	0,26	0,13	0,17	0,29	0,41			0,24				60,63	19,16	1,22		
	punkt spot	jądro 2 bead 2	12,08		0,32	0,52	0,97	0,42			0,08				26,65	57,40	1,55		
UWR MM 5	obszar area	krzem. silicate	40,08		14,74	1,18	16,28		0,50	0,73	1,14				25,36				
	obszar area	jądro bead	17,32		1,33		1,95	2,09	0,52	0,71					63,52	11,58		0,99	
UWR MM 6	obszar area	krzem. silicate	29,23		11,63	0,92	13,49		1,08	1,30			0,73	0,51	40,89	0,21			
	punkt spot	jądro bead	52,53	1,32	4,56	0,71	5,41		1,43	1,58	0,50		0,45		25,24	6,27			
UWR MM 7	obszar area	krzem. silicate	39,93		15,26	1,66	20,48	0,19			0,45		0,47	0,18	21,37				
UWR MM 7	obszar area	jądro bead	27,72		2,67	0,68	4,03	2,53	0,21		0,31		0,22		60,28	0,66		0,67	
UWR MM 8	obszar area	krzem. silicate	34,79	1,80	11,71	1,57	17,16		0,50						32,11	0,35			
UWR MM 9	obszar area	krzem. silicate	36,15	0,96	15,27	2,24	23,25				2,56				19,56				



**Ryc. 4.** Analizy chemiczne (uzyskane podczas analizy EDS bez normalizacji na powierzchni mikrometeorytów) dla wszystkich pozyskanych miejskich mikrometeorytów. Dane są znormalizowane zarówno do Si, jak i chondrytu CI Ivuna, a pierwiastki ułożone zgodnie z wzrastającą lotnością (diagram za: Suttle i in., 2021)

**Fig. 4.** Chemical data (obtained as standardless EDS analyses, collected on micrometeorite exterior) for all collected urban micrometeorites. Data are normalized to both Si and CI Ivuna chondrite compositions and elements are ordered by volatility (diagram after Suttle i in., 2021)



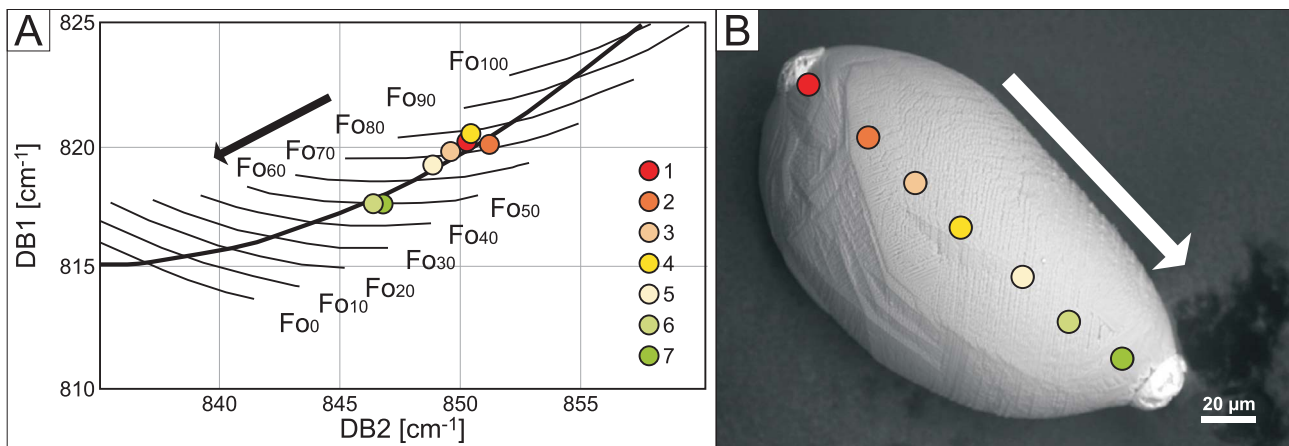
**Ryc. 5.** Przykładowe spektrum ramanowskie uzyskane dla jednego z analizowanych mikrometeorytów. Zauważalne przesunięcia ramanowskie na pozycjach  $\sim 820\text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają oliwinowi o przewadze cząstki forsterytowej, natomiast przesunięcie ramanowskie  $\sim 677\text{ cm}^{-1}$  jest charakterystyczne dla magnetytu

**Fig. 5.** Example of the Raman spectrum of the one of analysed micrometeorites. Raman shifts at  $\sim 820\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$  are characteristic for olivine with predominantly forsteritic composition, while Raman shift at  $\sim 677\text{ cm}^{-1}$  is typical for magnetite

i in., 1994). Pierwiastki lotne (np. S, K) mają niewielkie stężenia, zazwyczaj poniżej wartości charakterystycznych dla chondrytów CI i w większości przypadków poniżej granic detekcji zastosowanej aparatury analitycznej.

Sferule kosmiczne będące przedmiotem niniejszego badania porównano pod względem przeciętnej średnicy do kilku innych zbiorów mikrometeorytów (Genge i in., 2018; Suttle, Folco, 2020; Suttle i in., 2021; Jonker i in., 2023). Przeciętna średnica analizowanych mikrometeorytów wynosi  $\sim 190\text{ }\mu\text{m}$ , co jest wartością wyższą niż ta dla głównych pików wykresu rozkładu częstości rozmiaru kolekcji Meppen  $\sim 160\text{ }\mu\text{m}$  (Suttle i in., 2021), Budel  $\sim 130\text{ }\mu\text{m}$  (Jonker

i in., 2023) czy Larkman Nunatak  $\sim 160\text{ }\mu\text{m}$  (Genge i in., 2018), jest jednak wartością niższą niż  $\sim 250\text{ }\mu\text{m}$  w badaniu TAM65 (Suttle, Folco, 2020). Główną przyczyną jest prawdopodobnie większa skłonność mniejszych ziaren do przyklejania się do materii organicznej oraz grzęźnięcia pod 2–3-milimetrową warstwą nadkładu podczas separacji magnetycznej (Jonker i in., 2023). Ważnym czynnikiem jest też duża trudność w rozróżnianiu mikrometeorytów i zanieczyszczeń antropogenicznych o bardzo małych rozmiarach  $< \sim 150\text{ }\mu\text{m}$  pod mikroskopem optycznym. Duży wpływ może mieć również odrzucenie przez nas w tym badaniu wszystkich cząstek  $< 125\text{ }\mu\text{m}$ , podczas gdy w Budel dolny



**Ryc. 6.** Zestaw analiz ramanowskich oliwinu (z lewej) wykonanych w profilu mikrometeorytu typu CC o dwóch jądrach ucieczkowych (z prawej). Przesunięcia ramanowskie zmieniają się w zakresach od  $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$  do  $\sim 817 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$  do  $\sim 846 \text{ cm}^{-1}$  od prawego górnego cięższego jądra w kierunku lewego dolnego lżejszego. Strzałka wskazuje prawdopodobny kierunek krystalizacji mikrometeorytu. Diagram wykonany przez Kuebler i in. (2006) jest wykorzystany w tle dla przedstawienia potencjalnej zmiany w zawartości forsterytu w analizowanych oliwinach

**Fig. 6.** Summary of the Raman spectroscopy profile of olivines in the double beaded CC-type micrometeorite (left) and position of the analysed spots (right). The Raman bands shift from  $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$  to  $\sim 817 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$  to  $\sim 846 \text{ cm}^{-1}$ , from the upper left heavier bead, towards lighter lower right one. The direction of potential crystallization is marked by an arrow. Diagram of Kuebler et al. (2006) is used in the background to show potential change in forsterite content of analysed olivines

próg odcięcia wynosił  $90 \mu\text{m}$  (Jonker i in., 2023), a w Meppen  $50 \mu\text{m}$  (Suttle i in., 2021).

Kolekcje antarktyczne o długim, słabo określonym okresie akumulacji prawdopodobnie tracą drobniejsze ziarna wskutek wywiewania (Genge i in., 2018). Okres akumulacji osadów będących źródłem zbioru, o którym traktuje niniejsze badanie, jest nieporównywalnie krótszy niż kolekcji antarktycznych (27 lat dla dachu UWr), jest on jednak znacznie dłuższy niż ok. 4 lata w badaniu z Budel (Jonker i in., 2023) lub ok. 21 lat w badaniu z Meppen (Suttle i in., 2021), co może być również jedną z przyczyn zubożenia w drobniejsze ziarna, za sprawą epizodycznych silnych wiatrów, które występują w naszej strefie klimatycznej.

Mikrometeoryt powstaje, gdy materia podróżująca z prędkością od  $11,1 \text{ km/s}^{-1}$  (druga prędkość kosmiczna) do  $\sim 72 \text{ km/s}^{-1}$  (Folco, Cordier, 2015) wchodzi w atmosferę Ziemi. Skutkuje to gwałtownym hamowaniem cząstki, które poprzez tarcie może prowadzić do całkowitego lub częściowego jej przetopienia (Folco, Cordier, 2015). W efekcie podgrzania stopy krzemianowe i metaliczne rozdzielają się, co produkuje tzw. jądra ucieczkowe. Formują się one w postaci kropelek zbliżonych kształtem do kuli, które, w zależności od wartości sił oddziałujących na ciało i długości przebywania przez nie w stanie płynnym, mogą spoczywać w różnych miejscach. Mogą znajdować się w geometrycznym centrum mikrometeorytu, w okolicy jego powierzchni, co jest najczęstsze (ryc. 3A, B), jak również nawet poza mikrometeoritem (ryc. 3C). Jądra ucieczkowe składają się ze stopów żelazo-niklowych oraz tlenków i siarczków tych pierwiastków.

W niniejszym badaniu 55% mikrometeorytów zawierało jądra ucieczkowe odsłaniające się na powierzchni. Jest to stosunkowo dużo, ponieważ w kolekcji z Meppen jądra miało 16,7% sferul (Suttle i in., 2021), a w kolekcji z Norwegii było to 12,5% (Genge i in., 2017). Może to być wynikiem pozyskiwania materiału do badania w centrum dużego miasta, gdzie duża ilość antropogenicznych zanieczyszczeń czyni sferule z jądrami łatwiejszymi do identyfikacji, ponieważ są bardziej charakterystyczne.

Obecność jąder ucieczkowych nadaje ziarnom silnych właściwości ferromagnetycznych, przesuwając zbiór z niniejszego badania w stronę statystycznie wzbogaconego w ziarna z jądrami. Dodatkowym czynnikiem, który wpływał na wysoki udział mikrometeorytów z jądrami, było niewykorzystywanie w tym badaniu materiału niemagnetycznego, ponieważ  $\sim 82\%$  mikrometeorytów ma właściwości magnetyczne (Taylor i in., 2000; Suttle i in., 2021).

Na podstawie obserwacji jednego ze znalezionych mikrometeorytów można domniemywać, że jądro ucieczkowe może odłączyć się od części krzemianowej w stanie płynnym, na co wskazuje rozległa, bo pokrywająca ok. 1/3 powierzchni ciała powłoka żelazo-niklowa otaczająca wgłębienie morfologiczne pozostałe po jądrze (ryc. 3C). Wynika to z faktu, że w warunkach wzrastającego tarcia dochodzi do nadtopienia jądra i w konsekwencji pokrycia się czołowej części mikrometeorytu stopem metalicznym pochodzącym z jądra (Suttle i in., 2021).

W niniejszym badaniu przeprowadzono pionierskie analizy składu fazowego miejskich mikrometeorytów za pomocą spektrometru Ramana. Wykryto obecność dwóch faz mineralnych. Pierwszą jest oliwin, który w zależności od stosunku forsteryt/fajalit generuje przesunięcie ramanowskie z zakresu  $\sim 821 \text{ cm}^{-1}$  do  $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 851 \text{ cm}^{-1}$  do  $\sim 846 \text{ cm}^{-1}$ , drugą jest natomiast magnetyt odpowiedzialny za pasmo  $\sim 677 \text{ cm}^{-1}$  (ryc. 5). Jedną z wydłużonych sferul typu CC z dwoma jądrami ucieczkowymi została przebadana bardziej szczegółowo w celu poznania zmienności składu mineralnego w jej rozciągłości (ryc. 2B, 6B). Jedno z jąder ucieczkowych cechuje się większym udziałem niklu (59,2% Ni, 27,5% Fe) i przy tym jądrze rozpoczęto opróbowanie posuwając się krokiem  $\sim 19 \mu\text{m}$  w kierunku jądra zawierającego 19,7% Ni, 63% Fe. Udział forsterytu w oliwinie jest największy w części ciała zawierającej jądro wysokoniklowe, generując pasma  $\sim 820 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$ , które odpowiadają oliwinowi z przewagą forsterytu, a spada w sposób zbliżony do ciągłego w stronę jądra bardziej żelazowego, gdzie wartość pasm wynosi  $\sim 816 \text{ cm}^{-1}$  i  $\sim 846 \text{ cm}^{-1}$ , odpowiadającą oliwinowi o stosunku Fo/Fa  $\sim 1$  (ryc. 6A).

Wzrost udziału żelaza w oliwinie w okolicach lżejszego jądra koresponduje również ze zmianą w cechach optycznych ciała, jest tam ono zielonkawe i przezroczyste, w kontraście do jego reszty, gdzie jest ono niemal czarne i nieprzezroczyste (ryc. 2B).

Wszystkie wyżej wymienione badania były przeprowadzane w strefie powierzchniowej sferul i nie mają przełożenia na skład mineralny w ich wnętrzach. Mikrometeority najczęściej ulegają niecałkowitemu przetopieniu, co prowadzi do powstawania ciał zbudowanych z minerałów reliktowych w części centralnej, takich jak oliwiny, pirokseny, plagioklasy i stopy żelazoniklowe, obleczone otoczką minerałów wtórnych powstałych podczas ablacji w atmosferze (np. Genge i in., 2017). Forsteryt jest minerałem krystalizującym w wyższej temperaturze niż fajalit (Bowen, Schärer, 1935), co może oznaczać, że krystalizacja powierzchniowa w części krzemianowej mikrometeorytu rozpoczęła się blisko metalicznego jądra o wyższej zawartości niklu (jądra o wyższej gęstości), będącego częścią frontałą podczas wyhamowania w atmosferze. Następnie wraz z postępującym spadkiem zawartości magnezu w stopie, krystalizacja posuwała się w stronę metalicznego jądra o niższej gęstości, będącego aerodynamicznym ogonem, gdzie doszło do krystalizacji oliwinu stosunkowo zubożonego w magnez.

## PODSUMOWANIE

Badania miejskich mikrometeorytów, od kiedy udało się je po raz pierwszy wyseparować, stają się coraz bardziej popularne, o czym świadczy rosnąca liczba publikacji na ten temat.

Nasze analizy pokazują, że odzyskanie materii kosmicznej nawet w dużych miastach jest możliwe, ale obciążone licznymi problemami związanymi z separacją od zanieczyszczeń antropogenicznych. Zastosowana przez nas spektroskopia ramanowska może być metodą użyteczną w badaniach mikrometeorytów, co potwierdzają przykładowe rezultaty uzyskane z pojedynczego ziarna. Obserwacje wskazują na to, że mikrometeority krystalizują w trakcie wejścia w atmosferę ziemską od części frontałą ku aerodynamicznemu ogonowi. Teza ta wymaga jednak potwierdzenia na większej populacji aerodynamicznych mikrometeorytów.

Serdecznie dziękujemy: prof. Maciejowi Maneckiemu za cenne porady i dyskusje, jak również pomoc przy analizach SEM-EDS; członkom SKNG pod przewodnictwem dr. Dawida Białka za pomoc przy pobieraniu osadów do badań i ich separację; laboratorium Zakładu Mineralogii i Petrologii za pomoc przy przeprowadzaniu analiz SEM-EDS oraz ramanowskich; Muzeum Geologicznemu Uniwersytetu Wrocławskiego za udostępnienie nam mikroskopu stereoskopowego. Dziękujemy prof. Andrzejowi Muszyńskiemu oraz prof. Tadeuszowi Przylibskiemu za konstruktywne recenzje, które przyczyniły się do poprawy jakości manuskryptu.

## LITERATURA

BOWEN N.L., SCHARER J.F. 1935 – The system MgO-FeO-SiO<sub>2</sub>. *Amer. J. Sci.*, 29 (5): 151–217.

BROWNLEE D.E., BATES B., SCHRAMM L. 1997 – The elemental composition of stony cosmic spherules. *Meteorit. Planet. Sci.*, 32 (2): 157–175.

FOLCO L., CORDIER C. 2015 – Micrometeorites. *EMU Notes in Mineralogy*, 15: 253–297.

GENGE M.J., GRADY M.M., HUTCHINSON R. 1997 – The textures and compositions of fine-grained Antarctic micrometeorites: Implications for comparisons with meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61 (23): 5149–5162.

GENGE M.J., ENGRAND C., GOUNELLE M., TAYLOR S. 2008 – The classification of micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.*, 43 (3): 497–515.

GENGE M.J., LARSEN J., VAN GINNEKEN M., SUTTLE M.D. 2017 – An urban collection of modern-day large micrometeorites: Evidence for variations in the extraterrestrial dust flux through the Quaternary. *Geology*, 45 (2): 119–122.

GENGE M.J., VAN GINNEKEN M., SUTTLE M.D., HARVEY R.P. 2018 – Accumulation mechanisms of micrometeorites in an ancient supraglacial moraine at Larkman Nunatak, Antarctica. *Meteorit. Planet. Sci.*, 53 (10): 2051–2066.

JONKER G., VAN ELSAS R., VAN DER LUBBE J.H., VAN WESRENNEN W. 2023 – Improved collection of rooftop micrometeorites through optimized extraction methods: The Budel collection. *Meteorit. Planet. Sci.*, 58 (4): 463–479.

KING A.J., PHILIPS K.J.H., STREKOPYTOV S., VITA-FINZI C., RUSSELL S.S. 2020 – Terrestrial modification of the Ivuna meteorite and a reassessment of the chemical composition of the CI type specimen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 268: 7–89.

KURAT G., KOEBERL C., PRESPER T., BRANDSTÄTTER F., MAURETTE M. 1994 – Petrology and geochemistry of Antarctic micrometeorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58 (18): 3879–3904.

KUEBLER K.E., JOLLIFF B.L., WANG A., HASKIN L.A. 2006 – Extracting olivine (Fo–Fa) compositions from Raman spectral peak positions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70 (24): 6201–6222.

MANECKI A. 1976 – Aeromineralogy – mineralogy of atmospheric dusts. *Mineral. Pol.*, 7 (2): 91–97.

MANECKI A. 2003 – Pyły kosmiczne metody separacji, mineralogiczno-chemicznej identyfikacji, klasyfikacji, materiały. II Seminarium Meteoritowe, 24–26 kwietnia, Olsztyn 2003 r., 71–75.

MARINI F., RAUKAS A., TIIRMA R. 2004 – Magnetic fines from the Kaali impact-site (Holocene, Estonia): preliminary SEM investigation. *Geochem. J.*, 38: 107–120.

NORDENSKJÖLD A.E. 1874 – On the cosmic dust which falls on the surface of the Earth with the atmospheric precipitation. *London, Edinburgh Philos. Mag. J. Sci.*, 48 (321): 546–547.

PRZYLIBSKI T.A. 2023 – Meteoroid i meteoryt. Powrót do podstaw i definicji. *Acta Soc. Meteorit. Pol.*, 14: 157–162.

STANKOWSKI W., UŚCINOWICZ G. 2011 – The age of the Przelazy (Seeläsgen) meteorite fall in the light of the metallic spherule content. *Acta Geol. Pol.*, 61 (1): 115–124.

SUTTLE M.D., GENG M.J., FOLCO L., RUSSELL S.S. 2017 – The thermal decomposition of fine-grained micrometeorites, observations from mid-IR spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 206: 112–136.

SUTTLE M.D., FOLCO L. 2020 – The extraterrestrial dust flux: Size distribution and mass contribution estimates inferred from the Transantarctic Mountains (TAM) micrometeorite collection. *J. Geophysic. Res.: Planets*, 125 (2): e2019JE006241.

SUTTLE M.D., HASSE T., HECHT L. 2021 – Evaluating urban micrometeorites as a research resource – A large population collected from a single rooftop. *Meteorit. Planet. Sci.*, 56 (8): 1531–1555.

TAYLOR S., LEVER J.H., HARVEY R.P. 2000 – Numbers, types, and compositions of an unbiased collection of cosmic spherules. *Meteorit. Planet. Sci.*, 35 (4): 651–666.

TOPPANI A., LIBOUREL G. 2003 – Factors controlling compositions of cosmic spinels: Application to atmospheric entry conditions of meteoritic materials. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67: 4621–4638.

TOPPANI A., LIBOUREL G., ENGRAND C., MAURETTE M. 2001 – Experimental simulation of atmospheric entry of micrometeorites. *Meteorit. Planet. Sci.*, 36: 1377–1396.

VAN GINNEKEN M., GATTACCECA J., ROCHETTE P., SONZOGNI C., ALEXANDRE A., VIDAL V., GENG M.J. 2017 – The parent body controls on cosmic spherule texture: Evidence from the oxygen isotopic compositions of large micrometeorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 212: 196–210.

Praca wpłynęła do redakcji 27.05.2024 r.  
Akceptowano do druku 6.09.2024 r.