

СОСТАВ КОСМОГЕННЫХ СФЕРУЛ ИЗ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК МАГЕЛЛАНОВЫХ ГОР

© 2022 г. Д. П. Савельев^a, *, О. Л. Савельева^a, С. В. Москалева^a, В. А. Рашидов^a

^aИнститут вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, бульвар Пийпа, 9, Петропавловск-Камчатский, 683006 Россия

*e-mail: saveliev@kscnet.ru

Поступила в редакцию 14.03.2021 г.

После доработки 22.07.2021 г.

Принята к публикации 09.09.2021 г.

С помощью электронного сканирующего микроскопа изучены 2720 космогенных сферул, извлеченных из железомарганцевых корок двух гайотов Магеллановых гор. По сравнению с коллекциями современных космогенных сферул, изученная выборка значительно обогащена сферулами I-типа (состоящими из оксидов железа, часто с металлическим Fe–Ni ядром). Получены составы 406 металлических ядер. Найдены 6 сферул с ядрами, значительно обогащенными кобальтом ($\text{Co} > 5$ мас. %), сферулы такого состава найдены впервые. Столь высокое содержание кобальта в ядрах невозможно объяснить эволюцией микрометеорита хондритового состава при его плавлении и окислении во время пролета через атмосферу. Выделяются также группы сферул как с повышенным, так и с пониженным содержанием Co по сравнению с трендом эволюции состава сферул при окислении в атмосфере, что, видимо, отражает состав исходных микрометеоритов. Предлагается использовать состав ядер космогенных сферул для выявления закономерностей изменения во времени состава космической пыли, поступающей на Землю. Найдены несколько сферул с маленькими ядрами по сравнению с оксидной оболочкой, особенностью состава этих ядер является присутствие значительного количества элементов платиновой группы (ЭПГ) (максимально – до 2.4 мас. % суммы ЭПГ). Усредненный состав ЭПГ в высоконикелистом ядре, наиболее богатом платиноидами, показывает спектр, близкий к хондритовому. В изученной коллекции описаны 23 сферулы, содержащие самородки ЭПГ. В трех сферулах найдены микрометровые самородки с различными платиноидами (один – Os + Ir + Ru и два – с полным набором ЭПГ) и в 20 сферулах – нанометровые выделения родистой платины. Наиболее крупный самородок (3 мкм) имеет отношения ЭПГ, близкие к хондритовым, за исключением резкого истощения по Pd.

Ключевые слова: космогенные сферулы, железо-никелевое ядро, кобальт, элементы платиновой группы

DOI: 10.31857/S0016752522050090

ВВЕДЕНИЕ

Исследование состава космической пыли, поступающей на Землю, позволяет получить информацию о составе различных объектов Солнечной системы и более далекого космоса. Большую часть космического вещества, достигающего земной поверхности, составляют микроскопические объекты размером 0.01–2 мм, называемые микрометеоритами (Rubin, Grossman, 2010). Частицы размером более 50 мкм плавятся при входе в атмосферу, а затем подвергаются быстрой закалке после торможения. Параметры плавления зависят от размера, состава и физических свойств исходной частицы, а также от угла и скорости ее входа в атмосферу (Brownlee, 1985). Нагрев и охлаждение микрометеорита занимают примерно 10–15 с (Love, Brownlee, 1991). К тому времени, когда микрометеорит замедляется до скорости

менее 3 км/с, а температура опускается ниже $\sim 900^\circ\text{C}$, это уже затвердевший объект (Rudraswami et al., 2012). При размерах выше 300 мкм выживает менее 1% частиц (Lowe, Brownlee, 1991). В результате полного плавления и последующей закалки образуются космогенные сферулы – шарики с закалочными структурами, классифицируемые по составу и внутреннему строению. Сферулы I-типа сложены оксидами железа, иногда с Fe–Ni ядром, или представлены металлическими Fe–Ni шариками без оксидной оболочки, сферулы G-типа представляют собой матрицу силикатного стекла с кристаллами или дендритами оксидов железа, сферулы S-типа сложены силикатным стеклом и оливином, иногда с магнетитом (Genge et al., 2008).

Представительные коллекции космогенных сферул собраны разными исследователями в Антарктиде (Goderis et al., 2020; Maurette et al., 1991;

Rochette et al., 2008; Taylor et al., 2000), Гренландии (Maurette et al., 1987), на Новой Земле (Badjukov, Raitala, 2003; Хисина и др., 2016), выделены из глубоководных осадков (Brownlee et al., 1984; Millard, Finkelman, 1970; Rudraswami et al., 2011, 2014a и 2014b) и из железо-марганцевых образований на дне океана (Finkelman, 1970; Halbach et al., 1989). В глубоководных осадках сферулы сконцентрированы сильнее, чем в наземных условиях, и все-таки, чтобы собрать из них представительную коллекцию космогенного материала, необходимо обработать центнеры или даже тонны осадка (Brownlee, 1985). Наибольшая же концентрация сферул установлена в океанских Fe—Mn корках, из-за их очень медленного роста (менее 10 мм за 1 млн лет). Такие корки покрывают поверхности, лишенные осадка, на подводных горах и хребтах на глубине от 400 до 7000 м (Hein et al., 2013). Для получения хорошей коллекции космогенных сферул иногда достаточно 1 кг материала корки (Halbach et al., 1989).

Предполагается, что большинство сферул имеют хондритовые тела в качестве предшественников и претерпевают потери некоторых элементов от испарения при входе в атмосферу (Rudraswami et al., 2012 и ссылки в этой статье). Важной особенностью космогенных сферул является нахождение в них выделений тугоплавких металлов, в том числе элементов платиновой группы (ЭПГ) (Brownlee et al., 1984; Rudraswami et al., 2011, 2012; 2014a, 2014b). Концентрацию ЭПГ связывают с дифференциацией металлов при их окислении в процессе плавления сферулы во время входа в атмосферу (Brownlee et al., 1984).

В коллекциях из полярных регионов представлены современные микрометеориты. Сферулы из океанских осадков, конкреций и корок имеют возраст, достигающий десятков млн лет (Brownlee, 1985; Vonderhaar, McMurtry, 1990). Космогенные сферулы обнаружены также в осадочных толщах с возрастом в десятки и сотни миллионов лет (Сунгатуллин и др., 2017; Suttle, Genge, 2017; Taylor, Brownlee, 1991). Магнитные сферулы, выделенные из древних отложений, позволяют получить информацию о составе космогенного вещества, поступавшего на Землю в период их формирования. В перспективе возможно изучение изменений в комплексе метеороидов на протяжении геологического времени (Taylor, Brownlee, 1991).

В нашей работе мы представляем результаты изучения 2720 космогенных сферул, выделенных из двух образцов Fe—Mn корок, отобранных на двух гайотах Магеллановых гор в северо-западной части Тихого океана. Основное внимание было уделено изучению Fe—Ni ядер и выделений платиноидов в сферулах, поскольку их силикатная часть подверглась длительному воздействию

морской воды, при этом состав сферул существенно изменился. Определение состава большого количества реликтовых металлических ядер космогенных сферул позволило выявить закономерности, недоступные при изучении силикатной части микрометеоритов.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ

Материалом для исследования послужили два образца Fe—Mn корок, драгированных с гайотов Магеллановых гор. Образец с гайота Федорова (35Д159) предоставлен Т.Е. Пузанковой, с гайота Альба — из коллекции В.А. Рашидова.

Образец с гайота Федорова представлен трехслойной коркой; из 400 г двух верхних слоев корки (массивного и пористого) общей мощностью 5.5 см было выделено около 900 магнитных сферул. Размер выделенных сферул — от 25 до 250 мкм, преимущественно — 50—150 мкм. Методика извлечения опубликована в (Савельев и др., 2020). Она основана на том, что космогенные сферулы содержат магнитные минералы, в отличие от немагнитного аутигенного матрикса Fe—Mn корок. Сферулы содержатся, в основном, в пористом слое корки, отвечающем слою II Fe—Mn корок Магеллановых гор (Мельников, 2005; Мельников, Плетнев, 2013), датированному для данного образца (35Д159) средним миоценом (Мельников, 2005).

Образец с гайота Альба также представляет собой трехслойную корку общей мощностью 10—12 см. Нижний слой (мощность 4—6 см) имеет брекчиевую текстуру, фосфатизированные глинистые обломки коричневатого-желтого и коричневого цвета размером до 5 см сцементированы бурым Fe—Mn цементом. Текстура среднего слоя массивная, пятнистая, местами столбчатая. Преобладает рудное вещество черного и буровато-черного цвета. Нерудный фосфатно-глинистый материал коричневого цвета присутствует в небольшом количестве (5—10%) в виде вытянутых скоплений между столбцами гидроокислов марганца и железа; для него характерна пористость. В слое встречаются единичные неокатанные обломки размером 1—2 мм коричнево-желтого цвета, аналогичные описанным в нижнем слое. Мощность среднего слоя 4 см, его можно сопоставить со слоем II Fe—Mn корок Магеллановых гор (Мельников, 2005; Мельников, Плетнев, 2013). Верхний слой имеет черный цвет со слабым буроватым оттенком, массивную текстуру, его мощность 1.5—2 см. Поверхность слоя неровная, ботроидальная (мелкобугорчатая), он соответствует слою III Fe—Mn корок Магеллановых гор. Из 270 г корки выделено около 1800 магнитных сферул. Наиболее богатым сферулами был средний слой (буровато-черный с пятнистой и столбчатой текстурой), содержание

магнитных сферул в нем превышало 10 шт. на 1 г сухого вещества.

Часть выделенных из Fe–Mn корок сферул (270 шт.) были помещены на электропроводящий скотч и изучены на электронном микроскопе. Остальные сферулы (2450) были выложены в ряды в дюймовых углепластиковых шашках, залиты эпоксидной смолой и отполированы с помощью алмазных шкур и паст. Изучение проводилось на электронном микроскопе VEGA3 с аналитической приставкой X-MAX80 в Институте вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский. Для калибровки прибора использовались синтетические стандарты Ni и FeCoNi. Анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе электронного пучка 1 нА на чистом Ni. Для определения состава металлических ядер усреднялись 3–5 анализов, сделанных окном 3 × 3 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Из 2450 сферул, изученных в полированных препаратах, более половины относится к I-типу, примерно 30% — к G-типу, менее 20% — к S-типу (сложены измененным силикатным стеклом). Такое соотношение типов сферул отличается от наблюдаемого в коллекциях современных космогенных сферул из Антарктиды и с Новой Земли, в которых преобладают сферулы S-типа (Taylor et al., 2000; Badjukov, Raitala, 2003). Преобладание в нашей коллекции сферул I-типа вызвано условиями захоронения материала: силикатная часть сферул быстрее разлагается на дне океана (Rudraswami et al., 2012), в отличие от окислительных условий ледниковой морены Антарктиды, где наименее устойчивой к окислению является металлическая фаза (Van Ginneken et al., 2016). Обилие в изученной коллекции сферул I-типа сближает ее с коллекциями из глубоководных осадков (Rudraswami et al., 20146) и дает уникальную возможность массово исследовать состав металлических ядер и самородков ЭПГ, которые развиты, преимущественно, в этом типе сферул.

Среди изученных сферул более 400 содержали металлическое Fe–Ni ядро. Соотношение линейных размеров металлического ядра и оболочки в шлифах различное — от 1 : 1.2 до 1 : 10 (рис. 1); некоторые сферулы представляют собой металлические ядра без оксидной оболочки. Не всегда ясно, была ли потеряна оболочка при пробоподготовке, или ядра были в таком виде захоронены в Fe–Mn корке. Обычно оболочка ядра представлена магнетитом или смесью магнетита и вюстита, но наблюдались также Fe–Ni ядра в сферулах G-типа: в оболочке, состоящей из выделений магнетита в железооксидной матрице с примесью силикатов (рис. 1д). Иногда часть металлического ядра замещена вторичными минералами при более позд-

Таблица 1. Состав металлических ядер, богатых кобальтом, и тип вмещающих сферул, мас. %

Элемент	I-тип	I-тип	I-тип	I-тип	G-тип	I-тип
Fe	64.39	69.69	28.35	75.5	53.46	69.67
Co	7.96	7.54	15.13	5.87	7.57	7.82
Ni	27.46	22.46	56.78	18.67	39.55	22.88
Сумма	99.81	99.69	100.26	100.04	100.58	100.38

них процессах на дне океана (рис. 1е). В некоторых сферулах металлические ядра были полностью изменены (замещены смесью глинистых минералов и окислов). Изредка кроме металлического ядра в оксидной оболочке вблизи ядра наблюдаются мелкие бесформенные выделения металлической фазы (рис. 1б).

Качественные анализы (сумма Fe + Ni + Co (иногда + ЭПГ) = 100% ± 1.5%) удалось получить из 406 металлических ядер или их фрагментов. Какой-либо зональности в ядрах обнаружено не было (в пределах точности анализа). Состав ядер показан на рис. 2 и 3. Одним из важных результатов нашего исследования является находка нескольких сферул с металлическими ядрами необычного состава — с высоким содержанием кобальта — 6–15 мас. %. (табл. 1, рис. 3). Сплавы такого состава до сих пор не были описаны в космогенных сферулах.

В двух сферулах I-типа найдены Fe–Ni ядра, в которых зафиксировано значительное содержание ЭПГ (суммарно — до 2.5 мас. %) (табл. 2). Особенностью этих сферул является маленький размер ядра по сравнению с оксидной оболочкой (рис. 4а).

Часть исследованных сферул содержит самородки ЭПГ. Всего найдено 23 сферулы с такими выделениями. Самородки размером 1 мкм и 3 мкм наблюдались в сферулах G-типа (рис. 4б, 4в), в их составе определены все 6 платиноидов. В трехмикронном самородке Os, Ir, Ru, Rh, Pt содержится примерно в хондритовых соотношениях, а по Pd он резко истощен (табл. 2, рис. 5). Самородок размером 1 мкм, состоящий из Ir, Os и Ru, был зафиксирован на поверхности сферулы G-типа. Кроме того, 20 сферул I-типа содержат нанометровые выделения родистой платины (размером менее 0.5 мкм). Эти выделения наблюдаются исключительно в оксидной матрице в сферулах, сложенных вюститом и магнетитом, в которых отсутствует металлическое ядро. Выделения платины приурочены преимущественно к магнетитовой фазе, но встречаются и среди вюстита. Обычно в сферуле в одном срезе наблюдается несколько таких выделений (от 1 до 20), неравномерно распределенных на анализируемой поверхности (рис. 4г). Размер выделений не позволяет точно определить их состав на электронном

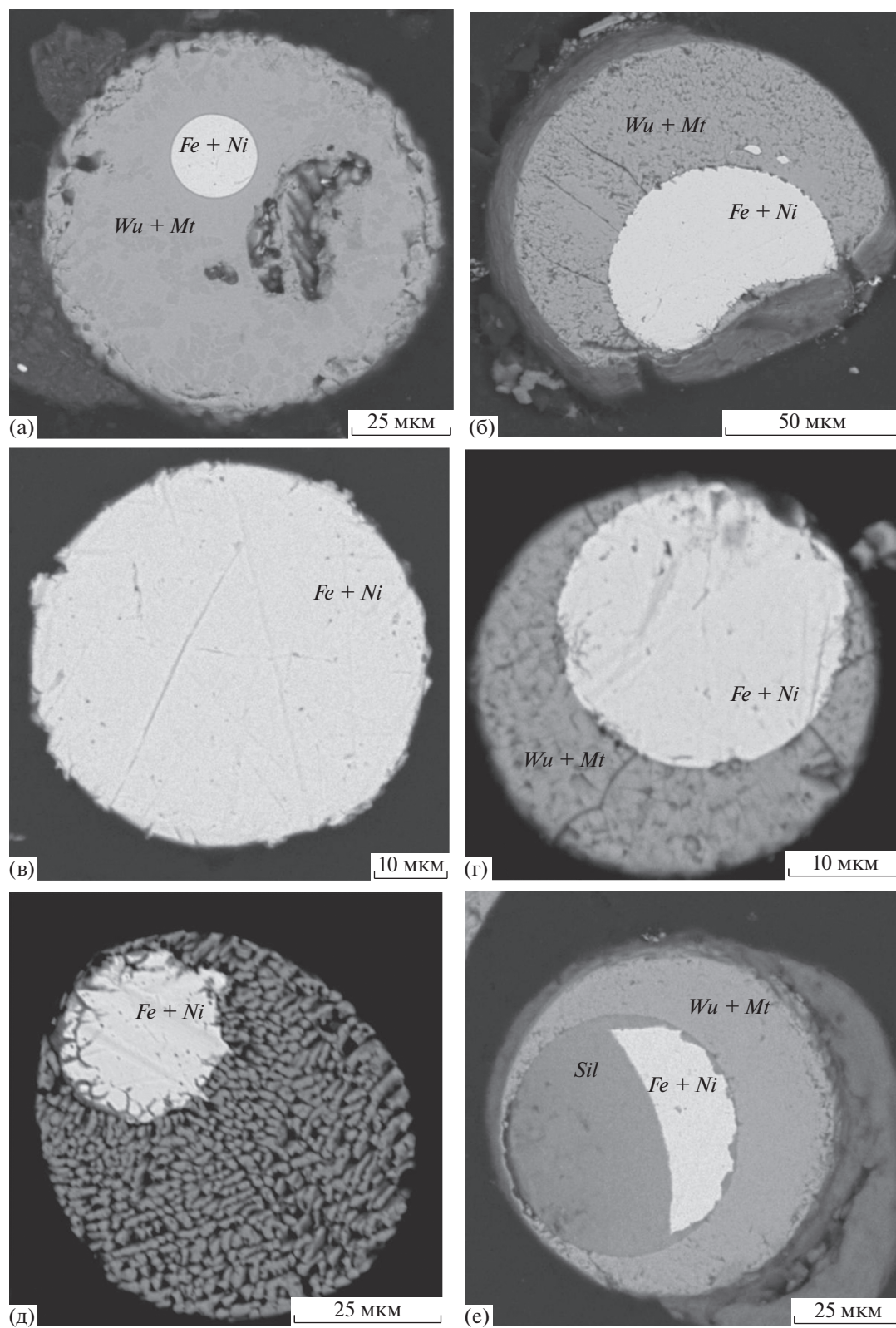


Рис. 1. Fe–Ni ядра в космогенных сферулах (а–г, е – сферулы I-типа, д – сферула G-типа). *Wu* – вюстит, *Mt* – магнетит, *Fe + Ni* – Fe–Ni сплав, *Sil* – силикатная фаза.

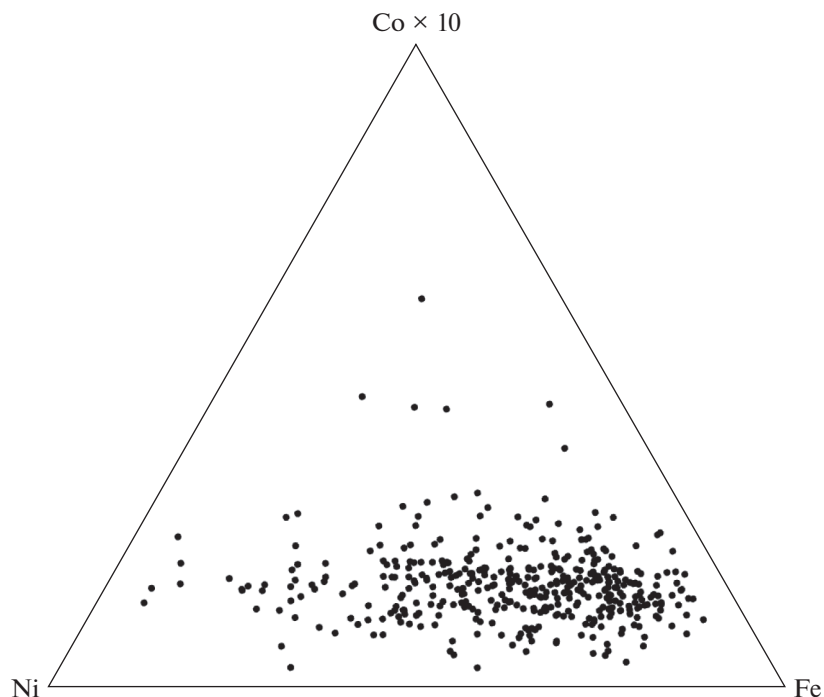


Рис. 2. Состав металлических ядер космогенных сферул из двух Fe–Mn корок Магеллановых гор на графиках Ni–Co × 10–Fe и Ni–Co–Fe, элементы в мас. долях.

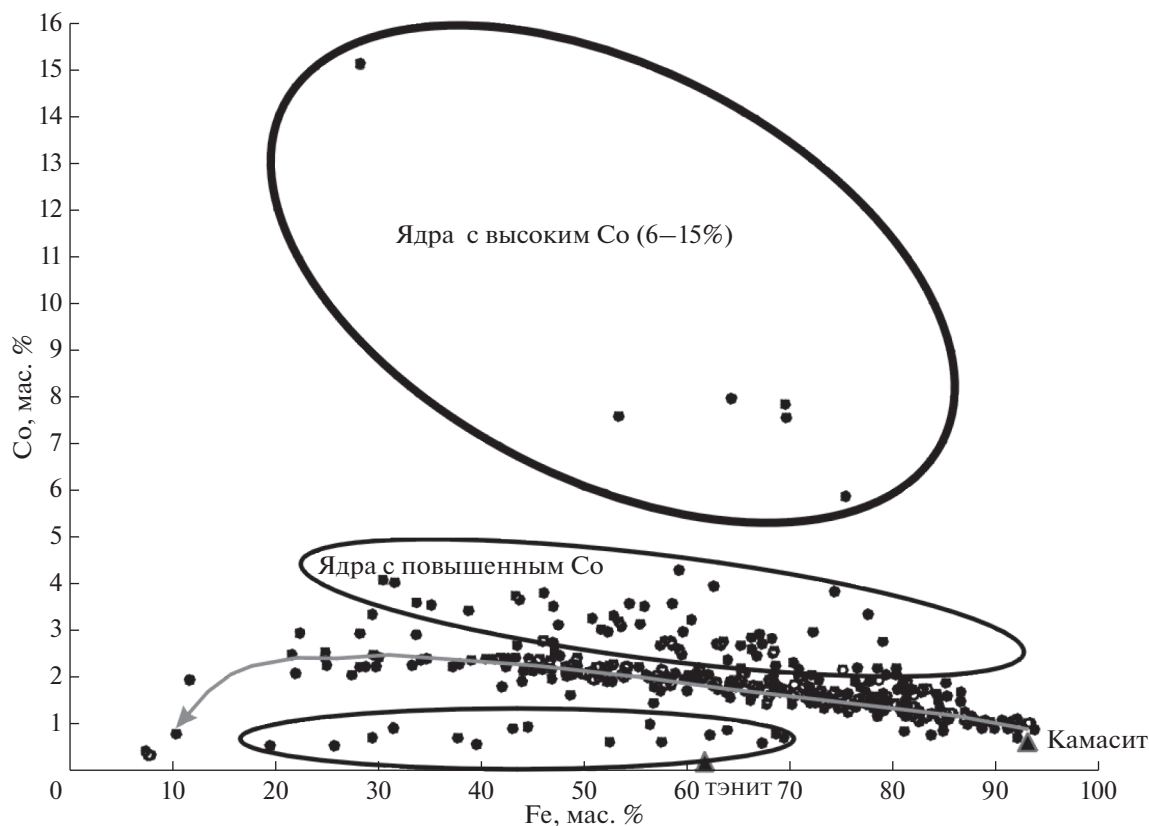


Рис. 3. Состав металлических ядер космогенных сферул из двух Fe–Mn корок Магеллановых гор на диаграмме Fe–Co. Треугольниками показан состав камасита и тэнита — средние значения для 40 метеоритов из (Goldstein et al., 2014). Серой линией со стрелкой показана линия и направление эволюции состава Fe–Ni ядер в процессе окисления железа при пролете сферул в атмосфере.

Таблица 2. Составы высоконикелистых металлических ядер, богатых ЭПГ, и самородков размером 1 и 3 мкм (мас. %)

Компоненты	1	2	3	4
Fe	8.17	7.47	7.31	21.67
Co	0.38	0.35	0.2	0.17
Ni	91.5	90.29	9.23	0.61
Ru	0.29	0.65	20.83	7.05
Rh	0.06	0.09	3.12	0.29
Pd	0.17	0.38	0.3	0.21
Os	0.05	0.27	16.88	23.21
Ir	0.17	0.33	18.72	32.31
Pt	0.35	0.83	25.37	9.93
Сумма	101.15	100.63	101.94	95.45

Примечания. 1–2 – металлические ядра в сферах I-типа, 3–4 – самородки ЭПГ в сферах G-типа (3 и 1 мкм соответственно). Недостаток суммы в 4 анализе – из-за захвата силикатной и оксидной фаз, не включенных в таблицу.

зонде из-за захвата в область возбуждения вмещающей оксидной фазы, отношение Pt/Rh в анализах в основном превышает хондритовое (Pt/Rh = 9–20 для анализов с Pt > 10 мас. %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Наиболее интересный результат нашего исследования – находка сферул с высококобальтовыми Fe–Ni ядрами (табл. 1, рис. 3). Среди доступных опубликованных данных нам не удалось найти сферул с ядрами такого состава. Это, по нашему мнению, может быть связано с двумя причинами – либо с недостаточным количеством изученных современных сферул, либо с изменением состава поступающей на Землю космической пыли. Максимальное содержание кобальта в металлических ядрах среди опубликованных данных – 4.4 мас. % – приведено в (Rudraswami et al., 20146), близкие к ним данные приведены в (Dekov et al., 2007) – до 4.05 мас. % Co. Обе эти выборки характеризуют сферулы с океанского дна, причем наиболее богатая из опубликованных коллекций (Rudraswami et al., 20146) содержит составы 55 металлических ядер. В нашем исследовании получены составы 406 металлических ядер (включая сферулы без оксидной оболочки), из них 6 ядер содержат более 5% кобальта (рис. 2, 3). Соотношения Ni, Fe и Co в ядрах космогенных сферул зависят от первоначального состава микрометеорита и степени окисления сферулы (соотношения объемов окисленной оболочки и оставшегося металлического ядра). В процессе окисления при пролете через атмосферу металлическая сферула окисляется с поверхности, при этом сидерофильные элементы, более “благородные”, чем железо,

концентрируются в ядре (Brownlee et al., 1984), соответственно содержание Ni и Co в металлическом ядре увеличивается, а железа – уменьшается. Судя по составам ядер с большим количеством никеля (Ni > 90%, Fe < 10%), на последних стадиях окисления в металлическом ядре накапливаются только никель и ЭПГ, а кобальт окисляется вместе с железом (рис. 3, табл. 2). Тренды эволюции состава металлических ядер показывает диаграмма Fe–Co/Ni, предложенная (Bi et al., 1993) (рис. 6).

На этой диаграмме показано, что исходный состав космических частиц для различных трендов был различен, причем соотношение Co/Ni для исходных частиц различалось в несколько раз. Состав Fe–Ni ядер при низких степенях окисления (Fe > 90%) близок к камаситу (рис. 3, 6). Этот состав был исходным для большинства металлических ядер космогенных сферул (рис. 6). Видимо, металлические ядра такого состава формируются в большинстве космогенных сферул на начальном этапе дифференциации.

Соотношение Co и Ni в большинстве изученных нами металлических ядер не очень отличается от хондритового (0.46 по (Anders, Grevesse, 1989)), что соответствует наблюдениям (Rudraswami et al., 20146). Наряду с высоконикелистыми ядрами, характеризующимися низким Co (Ni > 90%, Co < 1%), выделяется группа ядер с низким содержанием Co и пониженным (относительно хондритового) соотношением Co/Ni (рис. 3, 6). Это можно объяснить пониженным содержанием Co в исходных микрометеоритах, либо формированием металлических сферул не из хондритовой пыли, а непосредственно из железных метеоритов или из железоникелевой фазы хондритов, как это предложено для металлических сферул из отложений провинции Альберта, Канада (Bi et al., 1993). В неокисленных метеоритах хондритового состава Fe–Ni фаза характеризуется более низким содержанием Co (около 0.5% при содержании Fe 81–92%) (Krot et al., 2000).

Состав металлических ядер с содержаниями кобальта выше 5% невозможно объяснить эволюцией сферулы, происходящей из микрометеорита хондритового состава. При окислении металлического шарика в атмосфере накопление кобальта в ядре происходит менее интенсивно, чем никеля (Kosakevitch, Disnar, 1997). Следовательно, источник сферул с высококобальтовыми ядрами был значительно обогащен кобальтом. Среди изученных метеоритов таким источником может быть фаза кобальт-камасита (присутствует в каталоге минералов метеоритов (Иванов и др., 2019)), она является очень редкой в метеоритах, описана в LL-хондритах (Affitalab, Wasson, 1980; Rubin, 1990) и диогените (Ramdohr, El Goresy, 1969). Наши находки (6 ядер, богатых Co из 406 изучен-

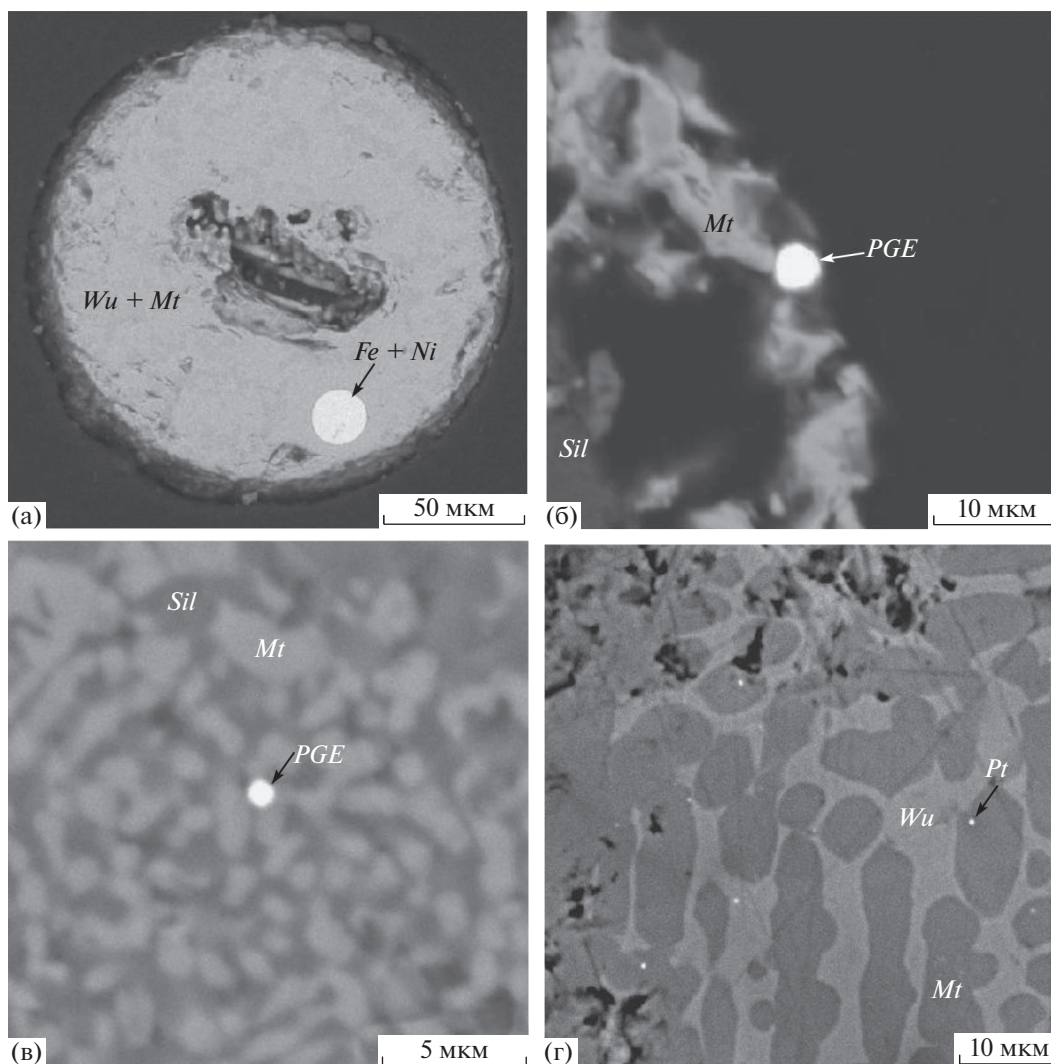


Рис. 4. ЭПГ в сферулах (а – сферула с Fe–Ni ядром, обогащенным ЭПГ; б, в – микрометровые самородки ЭПГ (состав приведен в табл. 2, номера анализов 3 и 4 соответственно); г – нанометровые самородки родистой платины). *Fe + Ni* – Fe–Ni сплав, *Wu* – вюстит, *Mt* – магнетит, *Pt* – выделения родистой платины, *Sil* – силикатная фаза, *PGE* – самородки ЭПГ.

ных) позволяют предположить большую (чем сейчас) распространенность метеоритов с Со-камашиновой фазой в период накопления некоторых слоев Fe–Mn корок Магеллановых гор.

Анализируя графики составов Fe–Ni ядер, по содержанию кобальта можно выделить несколько групп (рис. 3). Кроме основного облака точек (исходно хондритового состава) и уже упомянутых групп высококобальтовых (6–15% Со) и низкокобальтовых (<1% Со при Fe < 70%) ядер, выделяются ядра с незначительно повышенным кобальтом – 3–4.5%. Ядра с такими составами описаны в публикациях и других авторов (Bi et al., 1993; Dekov et al., 2007; Rudraswami et al., 20146). Возможно, они тоже отвечают составам исходных тел с более высоким соотношением Со/Ni, чем хондритовое. Несмотря на то, что содержание кобальта в металлическом ядре меняется в процессе

окисления космогенной сферулы, мы предлагаем использовать этот параметр для идентификации источников космической пыли, отличных от хондритовых. В частности, этот метод позволяет зафиксировать следы существования в прошлом космических объектов с высоким кобальтом.

Еще одной важной находкой является обнаружение металлических ядер с высоким содержанием ЭПГ. Таких ядер найдено два, соотношение в них диаметра Fe–Ni ядра и оксидной оболочки 1 : 5 и 1 : 10 (рис. 4а). В ядре, наиболее богатом ЭПГ (сумма всех ЭПГ 2.5 мас. %), на электронном микроскопе были определены все платиноиды (табл. 2), хотя в некоторых анализах содержания Os и Rh оказались ниже порога чувствительности прибора. Усредненный (по 6 анализам) состав ЭПГ в этом ядре показывает спектр, близкий к хондритовому ($\times 10000$), за исключением Os (что,

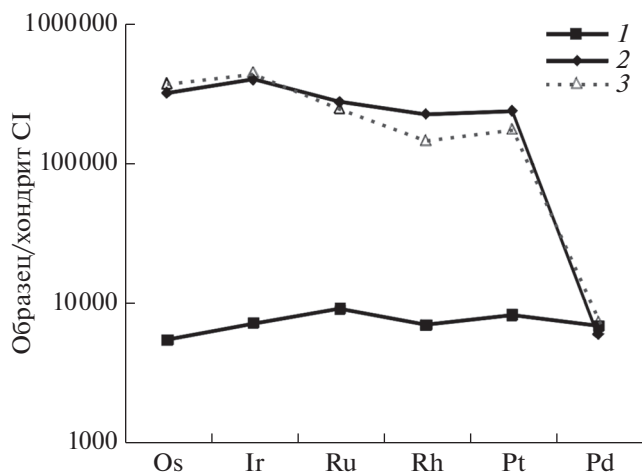


Рис. 5. Содержания ЭПГ в металлическом ядре и самородках в космогенных сферах. 1 – в высоконикелеистом ядре; 2 – в 3-мкм самородке; 3 – в самородке AAS-26-D1#1-P8 из (Rudraswami et al., 2011). Нормирование на CI по (Anders, Grevesse, 1989).

видимо, связано с недостаточной чувствительностью прибора по Os). Fe–Ni ядер с таким высоким содержанием ЭПГ до нашей находки описано не было. Обилие и состав ЭПГ в найденных

нами ядрах подтверждают модель (Brownlee et al., 1984), согласно которой самородки ЭПГ в космогенных сферах получаются в результате постепенного окисления Fe–Ni ядра с концентрацией платиноидов в остающейся металлической фазе. Найденные нами ядра фиксируют промежуточную стадию процесса – обогащение ядра ЭПГ, но еще не полное окисление железа и никеля. Оба ядра, в которых мы определили платиноиды, имеют Ni > 90% (табл. 2). Эти результаты также соответствуют наблюдениям (Rudraswami et al., 20146) о положительной корреляции Ni с ЭПГ в металлических ядрах. Близкопараллельные хондритовые спектры ЭПГ в этих ядрах подтверждают выводы (Rudraswami et al., 20146) о хондритовом источнике сферул, а также говорят о том, что накопление ЭПГ в металлических ядрах при окислении сферул происходит без потерь более летучих платиноидов.

Состав самородков ЭПГ, найденных нами в изученных сферах, соответствует находкам других исследователей (Brownlee et al., 1984; Rudraswami et al., 2011; Rudraswami et al., 2014a). Как и предшественники, мы выявили два типа самородков – более крупные (1–3 мкм), содержащие

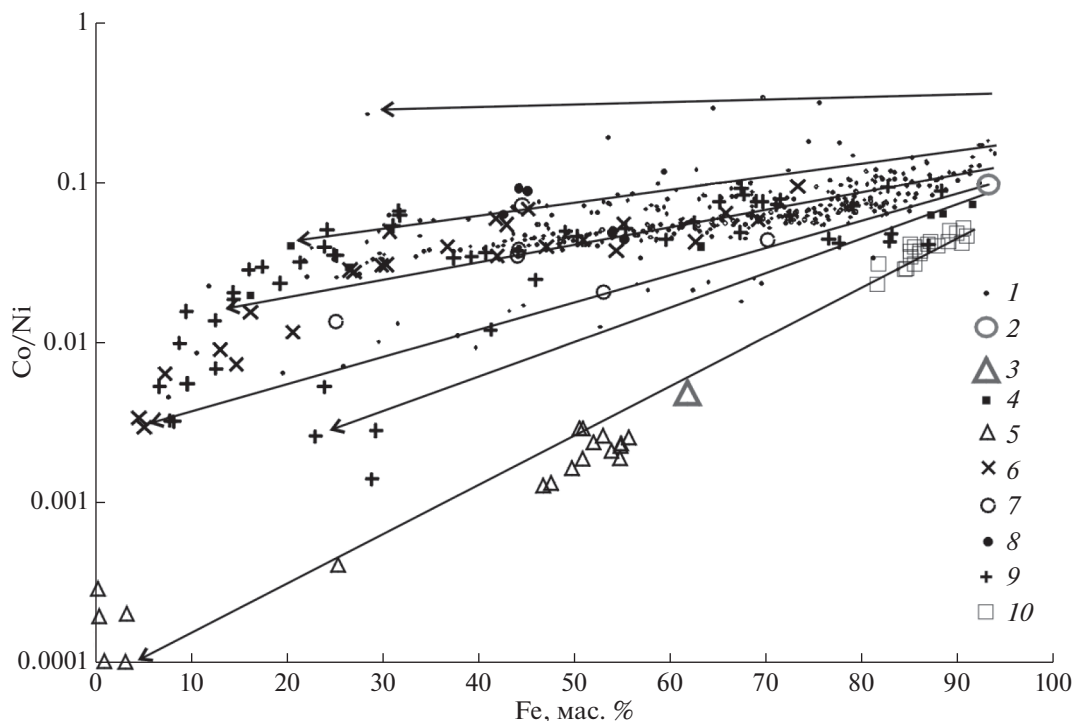


Рис. 6. Составы космогенных сферул и металлических фаз метеоритов на диаграмме Fe–Co/Ni. 1 – металлические ядра сферул из Fe–Mn корок Магеллановых гор (данное исследование); 2–3 – состав камасита и тэнита соответственно (средние значения для 40 метеоритов из (Goldstein et al., 2014)); 4 – сферические частицы из Тунгусского района (Бадюков и др., 2011); 5 – металлические сферулы из плейстоценовых отложений провинции Альберта, Канада (Bi et al., 1993); 6 – ядра сферул из глубоководных отложений провинции Альберта, Канада (Bi et al., 1993); 7 – металлические ядра из сферул из Fe–Mn конкреций и корок (Finkelman, 1970; Kosakevitch, Disnar, 1997); 8 – ядра космогенных сферул из металлоносных осадков (Dekov et al., 2007); 9 – ядра космогенных сферул из глубоководных осадков Индийского океана (Rudraswami et al., 20146); 10 – металлическая фаза хондритов (Krot et al., 2000). Стрелками показаны предположительные линии эволюции состава металлических ядер при окислении сферул в атмосфере.

5–6 платиноидов (все или все кроме Pd) и нанометровые выделения родистой платины. Находки выделений родистой платины (они наблюдались исключительно в сферах I-типа) полностью согласуются с наблюдениями (Rudraswami et al., 2011; Rudraswami et al., 2014a). Относительно работ предшественников нами выявлено небольшое количество сферул с нанометровыми самородками (20 сферул из 2450 изученных в полированных срезах). Это связано с тем, что не ставилась задача выявления всех ЭПГ-самородков, и мы изучали сферулы только в одном срезе, в то время как для поиска самородков сферулы изучают последовательно на 7–10 срезах через 5–10 мкм каждый (Rudraswami et al., 2014a).

Содержания ЭПГ в найденном нами 3-микронном самородке практически совпадает с самородком AAS-26-D1#1-P8 из (Rudraswami et al., 2011) (рис. 5). Отношения платиноидов в этом самородке близки хондритовым, с некоторым истощением Ru, Rh и Pt и сильным дефицитом Pd. Такие соотношения платиноидов – дефицит Pd и близкхондритовые отношения других ЭПГ – хорошо укладываются в модель (Brownlee et al., 1984), согласно которой после потери железа и никеля первым из платиноидов начинает испаряться палладий.

Наши исследования подтверждают важную роль космогенного материала в накоплении ЭПГ железомарганцевыми образованиями. Некоторые исследователи считают, что доля космогенной платины может достигать одной четвертой общего содержания платины в железомарганцевых корках (Halbach et al., 1989).

ВЫВОДЫ

1. Из железомарганцевых корок, драгированных на гайотах Федорова и Альба, извлечены 2720 космогенных сферул. Они изучены в объемном виде и в полированных препаратах на сканирующем электронном микроскопе с энерго-дисперсионным анализатором. По сравнению с коллекциями современных космогенных сферул, изученная коллекция значительно обогащена сферами I-типа. На сегодняшний день это наиболее богатая коллекция сферул такого типа по сравнению с описанными в литературе.

2. Получены составы 406 металлических ядер космогенных сферул. Среди них найдены 6 ядер, значительно обогащенных кобальтом ($\text{Co} > 5 \text{ мас. } \%$). Сферулы такого состава ранее не описывались. Столь высокое содержание кобальта в ядрах невозможно объяснить эволюцией сферулы, происходящей из микрометеорита хондритового состава.

3. В изученной коллекции выделяются группы сферул с повышенным и с пониженным содержанием кобальта по сравнению с трендом эволюции

состава сферул во время пролета через атмосферу. Они соответствуют различным составам источника космической пыли. Эти наблюдения дают возможность использовать состав ядер космогенных сферул для выявления закономерностей изменения во времени состава космической пыли, поступающей на Землю.

4. Найдены несколько сферул с маленьким ядром по сравнению с оксидной оболочкой (менее 1/10 по диаметру). Особенностью состава этих ядер является присутствие значительного количества элементов платиновой группы (максимально сумма платиноидов – до 2.4 мас. % в анализе). Усредненный состав ядра, наиболее богатого ЭПГ, показывает их спектр, близкий к хондритовому.

5. В изученной коллекции найдены 23 сферулы, содержащие самородки ЭПГ. В том числе в трех сферах G-типа наблюдались микрометровые самородки платиноидов (один – Ir + Os + Ru и два – с полным набором ЭПГ) и в 20 сферах I-типа – нанометровые выделения родистой платины. Наиболее крупный самородок (3 мкм) имеет спектр ЭПГ почти параллельный хондритовому, за исключением резкого истощения по Pd.

6. Космогенные сферулы имели источник преимущественно хондритового состава, но в коллекции присутствуют сферулы, состав источника которых отличался от хондритового.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бадюков Д.Д., Иванов А.В., Райтала Й., Хисина Н.Р. (2011) Сферические микрочастицы из района тунгусского события: может ли их источником быть Тунгусское космическое тело? *Геохимия* (7), 675–689.
- Badyukov D.D., Ivanov A.V., Raitala J., Khisina N.R. (2011) Spherules from the Tunguska event site: Could they originate from the Tunguska Cosmic Body? *Geochem. Int.* **49**(7), 641–653.
- Иванов А.В., Ярошевский А.А., Иванова М.А. (2019) Минералы метеоритов – новый каталог. *Геохимия* **64**(8), 869–932.
- Ivanov A.V., Yaroshevskiy A.A., Ivanova M.A. (2019) Meteorite minerals. *Geochem. Int.* **57**(8), 931–939.
- Мельников М.Е. (2005) Месторождения кобальтоносных марганцевых корок. Геленджик: ФГУП ГНЦ “Южморгеология”, 230 с.
- Мельников М.Е., Плетнев С.П. (2013) Возраст и условия формирования кобальтоносных марганцевых корок на гайотах Магеллановых гор. *Литология и полезные ископаемые* (1), 3–16.
- Савельев Д.П., Ханчук А.И., Савельева О.Л., Москалева С.В., Михайлик П.Е. (2020) Первая находка платины в космогенных сферах железомарганцевых корок (гайот Федорова, Магеллановы горы, Тихий океан). *ДАН. Науки о Земле* **491**(2), 15–19.
- Сунгатуллин Р.Х., Сунгатуллина Г.М., Закиров М.И., Цельмович В.А., Глухов М.С., Бахтин А.И., Осин Ю.Н., Воробьев В.В. (2017) Микросферы космического происхождения в каменноугольных отложениях разреза

- Усолка, Предуральский прогиб. *Геология и геофизика* **58**(1), 74–85.
- Хисина Н.Р., Бадюков Д.Д., Вирт Р. (2016) Микроструктура, наноминералогия и локальная химия криптокристаллических космических сферул. *Геохимия* (1), 8–88.
- Khisina N.R., Badyukov D.D., Wirth R. (2016) Microtexture, Nanomineralogy, and local chemistry of cryptocrystalline cosmic spherules. *Geochem. Int.* **54**(1), 68–77.
- Afiattalab F., Wasson J.T. (1980) Composition of the metal phases in ordinary chondrites: Implications regarding classification and metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**(3), 431–446.
- Anders E., Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(1), 197–214.
- Badjukov D.D., Raitala J. (2003) Micrometeorites from the northern ice cap of the Novaya Zemlya archipelago, Russia: The first occurrence. *Meteoritics & Planetary Science* **38**(3), 329–340.
- Bi D., Morton R.D., Wang K. (1993) Cosmic nickel-iron alloy spherules from Pleistocene sediments, Alberta, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**(16), 4129–4136.
- Brownlee D.E. (1985) Cosmic dust: Collection and research. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **13**(1), 147–173.
- Brownlee D.E., Bates D.A., Wheelock M.M. (1984) Extraterrestrial Pt-group nuggets in deep sea sediments. *Nature* **309**(5970), 693–695.
- Dekov V.M., Molin G.M., Dimova M., Griggio C., Rajta I., Uzonyi I. (2007) Cosmic spherules from metalliferous sediments: A long journey to the seafloor. *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen* **183**(3), 269–282.
- Finkelman R.B. (1970) Magnetic particles extracted from manganese nodules: Suggested origin from stony and iron meteorites. *Science* **167**, 982–984.
- Genge M.J., Engrand C., Gounelle M., Taylor S. (2008) The classification of micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science* **43**(3), 497–515.
- Goderis S., Soens B., Huber M.S., McKibbin S., Van Ginneken M., Van Maldeghem F., Debaille V., Greenwood R.C., Franchi I.A., Cnudde V., Van Malderen S., Vanhaecke F., Koeberl C., Topa D., Claeys P. (2020) Cosmic spherules from Widerøefjellet, Sør Rondane Mountains (East Antarctica). *Geochim. Cosmochim. Acta* **270**, 112–143.
- Goldstein J.I., Yang J., Scott E.R. (2014) Determining cooling rates of iron and stony-iron meteorites from measurements of Ni and Co at kamacite–taenite interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* **140**, 297–320.
- Halbach P., Kriete C., Prause B., Puteanus D. (1989) Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts. *Chem. Geol.* **76**(1–2), 95–106.
- Hein J.R., Mizell K., Koschinsky A., Conrad T.A. (2013) Deep-ocean mineral deposits as a source of critical metals for high- and green-technology applications: Comparison with land-based resources. *Ore Geol. Rev.* **51**, 1–14.
- Kosakevitch A., Disnar J.R. (1997) Nature and origin of chemical zoning in the metal nucleus and oxide cortex of cosmic spherules from the Tuamotu Archipelago, French Polynesia. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(5), 1073–1082.
- Krot A.N., Meibom A., Petaev M.I., Keil K., Zolensky M.E., Saito A., Mukai M., Ohsumi K. (2000) Ferrous silicate spherules with euhedral iron-nickel metal grains from CH carbonaceous chondrites: Evidence for supercooling and condensation under oxidizing conditions. *Meteoritics & Planetary Science* **35**(6), 1249–1258.
- Love S.G., Brownlee D.E. (1991) Heating and thermal transformation of micrometeoroids entering the Earth's atmosphere. *Icarus* **89**(1), 26–43.
- Maurette M., Jehanno C., Robin E., Hammer C. (1987) Characteristics and mass distribution of extraterrestrial dust from the Greenland ice cap. *Nature* **328**(6132), 699–702.
- Maurette M., Olinger C., Michel-Levy M.C., Kurat G., Pourchet M., Brandstätter F., Bourot-Denise M. (1991) A collection of diverse micrometeorites recovered from 100 tonnes of Antarctic blue ice. *Nature* **351**(6321), 44–47.
- Millard H.T., Finkelman R.B. (1970) Chemical and mineralogical compositions of cosmic and terrestrial spherules from a marine sediment. *J. Geophys. Res.* **75**(11), 2125–2134.
- Ramdohr P., El Goresy A. (1969) “Peckelsheim”, a new bronzite achondrite from Westfalic, Germany. *Meteoritics* **4**, 291.
- Rochette P., Folco L., Suavet C., Van Ginneken M., Gattaceca J., Perchiazzi N., Braucher R., Harvey R.P. (2008) Micrometeorites from the Transantarctic Mountains. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **105**(47), 18206–18211.
- Rubin A.E. (1990) Kamacite and olivine in ordinary chondrites: Intergroup and intragroup relationships. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**(5), 1217–1232.
- Rubin A.E., Grossman J.N. (2010) Meteorite and meteoroid: New comprehensive definitions. *Meteoritics & Planetary Science* **45**(1), 114–122.
- Rudraswami N.G., Prasad S.M., Plane J.M. C., Berg T., Feng W., Balgar S. (2014a) Refractory metal nuggets in different types of cosmic spherules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **131**, 247–266.
- Rudraswami N.G., Shyam Prasad M., Babu E.V.S.S.K., Vijaya Kumar T., Feng W., Plane J.M.C. (2012) Fractionation and fragmentation of glass cosmic spherules during atmospheric entry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **99**, 110–127.
- Rudraswami N.G., Parashar K., Shyam Prasad M. (2011) Micrometer- and nanometer-sized platinum group nuggets in micrometeorites from deep-sea sediments of the Indian Ocean. *Meteoritics & Planetary Science* **46**(3), 470–491.
- Rudraswami N.G., Shyam Prasad M., Babu E.V.S.S.K., Vijaya Kumar T. (2014b) Chemistry and petrology of Fe–Ni beads from different types of cosmic spherules: Implication for precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **145**, 139–158.
- Suttle M.D., Genge M.J. (2017) Diagenetically altered fossil micrometeorites suggest cosmic dust is common in the geological record. *Earth Planet. Sci. Lett.* **476**, 132–142.
- Taylor S., Brownlee D.E. (1991) Cosmic spherules in the geological record. *Meteoritics & Planetary Science* **26**(3), 203–211.
- Taylor S., Lever J.H., Harvey R.P. (2000) Numbers, types, and compositions of an unbiased collection of cosmic spherules. *Meteoritics & Planetary Science* **35**(4), 651–666.
- Van Ginneken M., Genge M.J., Folco L., Harvey R.P. (2016) The weathering of micrometeorites from the Transantarctic Mountains. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **179**, 1–31.
- Vonderhaar D.L., McMurtry G.M. (1990) A geochemical interpretation of two ferromanganese crusts from Schumann seamount in the Hawaiian Archipelago. In *Atlas: Mineral Resource of the Sea Floor – Cobalt-Rich Manganese Crust* (ed. Aoki H.), Simizu (Japan): Tokai University Press, 114–119.