

А.В. Мохов
П.М. Карташов
О.А. Богатилов



ЛУНА
ПОД
МИКРОСКОПОМ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

А.В. Мохов

П.М. Карташов

О.А. Богатиков

ЛУНА

под МИКРОСКОПОМ

**Новые данные
по минералогии Луны**

Атлас



МОСКВА НАУКА 2007

УДК 549
ББК 26.31
М86

Ответственный редактор,
член-корреспондент РАН *Н.С. Бортников*

Рецензенты:
академик *В.С. Урусов*,
доктор геолого-минералогических наук *Е.В. Шарков*

Мохов А.В.

Луна под микроскопом : новые данные по минералогии Луны: атлас / А.В. Мохов, П.М. Карташов, О.А. Богатиков ; [отв. ред. Н.С. Бортников] ; Ин-т геологии руд, месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН. – М. : Наука, 2007. – 127 с. – ISBN 5-02-034280-7.

В книге изложены результаты последних исследований минералов лунного грунта, доставленного на Землю в 1970-х годах советскими автоматическими станциями, выполненные с использованием аналитического высоколокального оборудования последнего поколения. Особенно результативными оказались поиски в лунном реголите тонкодисперсных фаз рудных минералов с помощью аналитических сканирующих микроскопов. В результате 30 минералов и минеральных фаз обнаружены на Луне впервые, а половина из них выявлены впервые в природе. Отмечен факт наличия удивительно большого количества микрочастиц самородных минералов и их соединений в предельно малых объемах изучаемых проб. Есть основания предполагать участие в процессах лунного минералообразования ранее не известных механизмов, в том числе двухстадийного кластерного роста из газовой фазы и фракционирования редкоземельных элементов.

Для специалистов в области минералогии и планетологии.

Темплан 2007-I-170

ISBN 5-02-034280-7

- © Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 2007
- © Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А., 2007
- © Редакционно-издательское оформление. Издательство “Наука”, 2007

Введение

Луна является наиболее изученным после Земли планетным телом. Пик интереса к сравнительному изучению Земли и Луны приходится на 1970-е годы, когда Советским Союзом и США были осуществлены крупномасштабные космические проекты. В результате полетов шести американских пилотируемых кораблей – “Аполлон”-11, 12, 14, 15, 16 и 17 (1969–1972 гг.) и трех советских автоматических возвращаемых станций – “Луна”-16, 20 и 24 (1970–1976 гг.) на Землю доставлено порядка 380 кг лунного вещества, из которых около 325 г – отечественными космическими аппаратами. С тех пор началось планомерное изучение лунного вещества – образцов горных пород и грунта (реголита) с поверхности Луны.

Сведения о минералогии Луны основаны на результатах изучения проб, взятых из девяти точек, причем шесть из них характеризуют морские районы, а три – континентальные. Пробы реголита – обломочного слоя переменной мощности, покрывающего всю поверхность Луны, представляют собой, главным образом, полимиктовые брекчии с признаками многократных ударных явлений, космического (солнечного) излучения, термального воздействия и др. Изучение состава и минеральных парагенезисов, слагающих лунные породы и поверхностный реголит, позволяет восстановить роль эндо- и экзогенных факторов при минералообразовании на Луне.

По результатам первоначальных исследований возобладала точка зрения, что формирование поверхности Луны, в отличие от поверхности Земли, происходило не за счет внутренних, а за счет внешних процессов, связанных с падением крупных метеоритов. Более того, эти представления экстраполируются на результаты изучения таких планет, как Венера и Марс, особенно строения и развития которых до сих пор также объясняются падением на их поверхность крупных метеоритов. Возобновившиеся в последние годы исследования лунного грунта с использо-

ванием аналитической аппаратуры последнего поколения дают основание для серьезного пересмотра устоявшейся теории.

Отсутствие нового минерального материала с Луны вызвало некоторое снижение интереса к вопросам минералогии ближайшего соседа Земли. Однако возврат к аппаратным исследованиям лунного грунта, доставленного более 20 лет назад советскими автоматическими станциями (АС) “Луна-16”, “Луна-20” и “Луна-24”, с использованием новых поколений аналитических приборов показал, что и старый материал таит в себе еще много интересной информации, позволяя обнаруживать минеральные фазы, не описанные в обобщающем справочнике Дж. Фрондел [Frondel, 1975]. Особенно результативными оказались поиски в лунном реголите тонкодисперсных фаз рудных минералов. Методика прямого их поиска [Мохов и др., 2003] в насыпанной на углеродный скотч самой тонкой гранулометрической фракции в режиме отраженных электронов в аналитических сканирующих микроскопах JSM-5300 и JSM-5610LV (JEOL, Япония) позволила эффективно находить и диагностировать частицы минералов размером от 100 нм, а иногда и менее. Эта методика оказалась весьма эффективной при минералогическом исследовании лунного реголита. При этом не используется напыление образца углеродом или металлом, так как для стекания заряда оказывается достаточно участков углеродной ленты в промежутках между частицами. Если все-таки возникают искажающие эффекты, то аналитический цифровой сканирующий электронный микроскоп JSM-5610LV переводится в низковакуумный режим работы.

При таком методе препарирования образец сразу после вскрытия капсулы в чистых условиях механически насыпается на клейкую поверхность углеродного скотча, после чего готовый препарат герметизируется до момента исследования в электронном микроскопе. Поскольку исключаются промежуточные операции с пробой, сводится к минимуму риск заражения препарата посторонними фазами, что чрезвычайно важно при работе с лунным грунтом.

Вариантом этой методики является нанесение препарата не на графитовый скотч, а на сеточку-подложку для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). В этом случае, кроме изучения препарата в сканирующем режиме, реализуются возможности всего комплекса исследований в просвечивающем режиме, включая микродифракционные.

При этом, как оказалось, наибольшую информативную ценность представляют микронные и наноразмерные выделения рудных минералов, металлов и их соединений. Ранее этот круг

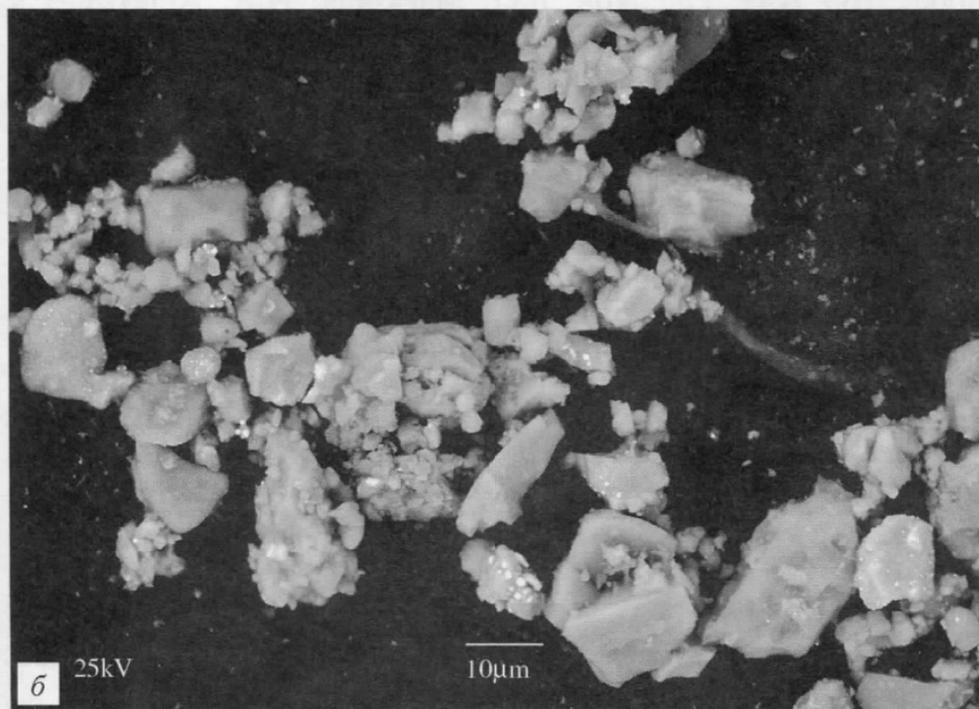
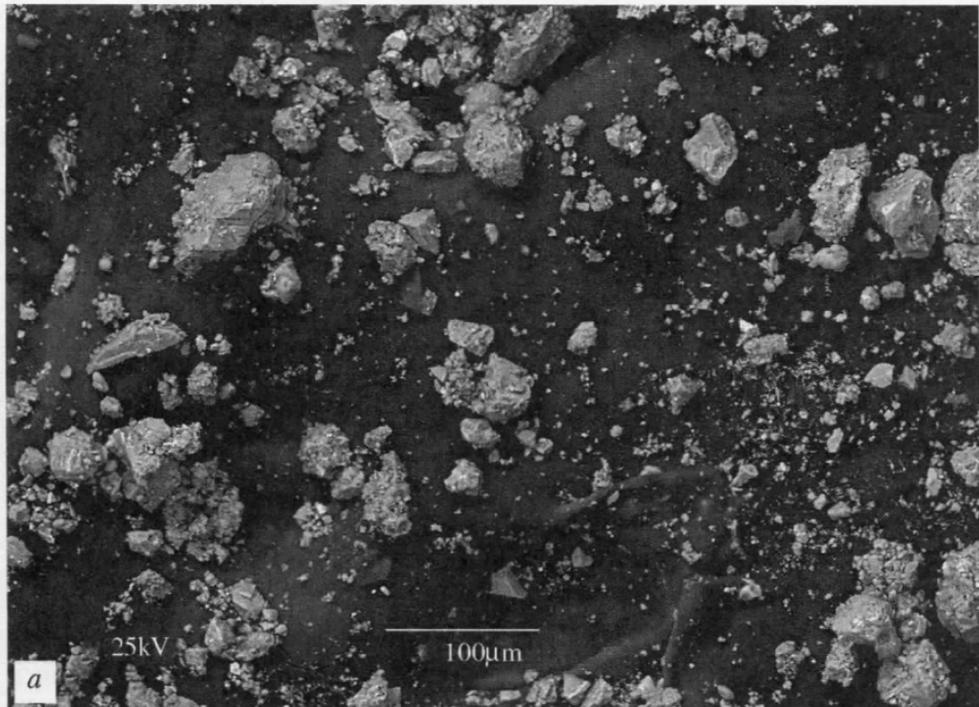


Рис. 1. Общий вид препарата лунного грунта в отраженных электронах при малых увеличениях

объектов пристально не изучался ввиду недостаточной локальности исследовательской аппаратуры, и теперь именно на них и было сосредоточено наше основное внимание. Общий вид препарата демонстрирует рис. 1. Все мелкие яркие точки на этих снимках в отраженных электронах – самородное железо, количество которого в тонкой фракции значительно. Среди его зерен изредка попадаются частицы других рудных минералов, диагностика которых проводится на основе качественного и количественного анализа элементного состава с помощью установленных на сканирующих микроскопах энергодисперсионных рентгеновских спектрометров (ЭДС) фирм Oxford Instruments (Великобритания) и JEOL (Япония). Таким образом, нами в последнее время обнаружено свыше двух десятков различных микро- и наноразмерных выделений рудных минералов, зачастую не существующих в макроформах и не имеющих земных аналогов.

Все исследования были выполнены в Лаборатории кристаллохимии минералов им. акад. Н.В. Белова ИГЕМ РАН. Лунный грунт получен из хранилища в ГЕОХИ РАН благодаря помощи академика Н.П. Лаверова и директора ГЕОХИ академика Э.М. Галимова. В работе принимали участие, помимо авторов, профессор А.И. Горшков, Л.О. Магазина, Н.А. Ашихмина и Е.В. Копорулина. Всем им, а также дирекции ИГЕМ РАН авторы выражают свою искреннюю благодарность.

Кроме того, авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований, при финансовой поддержке которого в рамках грантов №№ 00-05-64479, 03-05-64982 и 06-05-65215 была выполнена эта работа.

Сравнительное изучение эволюции Земли и Луны

Представления о процессах формирования и внутреннего развития твердых планет земной группы базируются в основном на физических и геохимических расчетах и теоретических моделях. Предполагается, что соответствующего фактического материала в природе уже не существует и что это – полностью область различных догадок. Так, большинство исследователей (например, [Витязев и др., 1991]) считают, что Земля произошла за счет аккреции гипотетических химически-однородных планетезималей размером от десятков метров до нескольких километров и пылевых частиц (наночастиц). Предполагается также, что температура в недрах Земли после аккреции была достаточно высокой для начала плавления железных сплавов и тяжелый металлический расплав стекал к центру Земли, образуя внешнее ядро, которое сохранилось в жидком виде до настоящего времени. Интенсивная метеоритная бомбардировка и приливные явления привели к дополнительному разогреву ее поверхности и образованию глобального магматического океана глубиной до нескольких сотен километров. При его затвердевании протопланетное вещество превратилось в систему мантия–кора, сложенную земными породами.

Относительно происхождения Луны ясности еще меньше. Существующие гипотезы подробно рассмотрены А.Е. Рингвудом [1982] и Э.М. Галимовым [1995], поэтому мы на них специально останавливаться не будем. Выдвигаются также следующие гипотезы: захвата Луны, образовавшейся в Солнечной системе далеко от Земли, при ее прохождении около орбиты последней; двойной планеты и коагуляции Луны из кольца планетезималей вокруг Земли; отделения от Земли вследствие неустойчивости, возникшей при отделении ядра, и т.д. Основными недостатками существующих гипотез являются их абстрактный характер и игнорирование имеющихся геолого-петрологических данных по тектоно-магматической эволюции этих планетных тел.

Проведенное нами сравнительное изучение минералогии Земли и Луны показало, что имеется существенное сходство в эволюции лунного магматизма и земного магматизма палеопротерозоя [Шарков, Богатиков, 2001]. На Луне отсутствуют аналоги как архейского типа активности, когда преимущественно формировались гранитзеленокаменные области, так и фанерозойского магматизма, связанного с зонами субдукции. Отсюда нами был сделан вывод, что Луна развивалась значительно быстрее и по сокращенному сценарию, но в рамках одних и тех же закономерностей. Что особенно важно, наблюдается перелом в развитии обоих планетных тел, когда в процессы магмообразования стал вовлекаться качественно новый материал, ранее в них не участвовавший; одновременно происходила и смена тектонических процессов.

Геологическое развитие Земли и Луны началось после затвердевания глобальных магматических океанов, которое привело к образованию первичной сиалической коры на Земле и анортозитовой – на Луне. Их формирование, по-видимому, было связано с направленным снизу вверх затвердеванием магматических океанов, обусловленным, как показал Джеффрис [Jeffries, 1929], впервые рассмотревший процессы затвердевания расплавленных планет, различиями в значениях адиабатического градиента и градиента точки плавления их материала. В результате этого поверхность затвердевших планет (их первичные коры) должна быть сложена наиболее низкотемпературными фракционатами. Различия в составах первичных кор Земли и Луны были, видимо, обусловлены как более масштабным развитием глобального магматического океана Земли, так и некоторыми различиями в составе исходного материала этих планетных тел.

Геологическая эволюция на обоих планетных телах происходила в два главных этапа. На первом среди мантийных расплавов преобладали магмы, выплавлявшиеся из ультраосновной деплетированной мантии, истощенной легкоплавкими компонентами в процессе образования магматических океанов и последующей магматической деятельности. При этом тектонические процессы существенно не нарушали строение их верхних оболочек. На втором этапе важную роль начинают играть геохимически обогащенные расплавы, а тектоника резко повышает свою интенсивность, приводя к значительной перестройке верхних оболочек планетных тел.

Первый этап эволюции Земли охватывал архей и ранний палеопротерозой. Мантийные магмы в архее (нуклеарная стадия) были представлены низко-Ti коматитит-базальтовой серией, воз-

никшей за счет слабо- и умеренно деплетированных ультрамафических субстратов. В раннем палеопротерозое (2.5–2.2 млрд лет назад), на кратонной стадии развития Земли, земная кора приобрела стабильность и в ней стали возможны хрупкие деформации, приведшие к появлению рифтогенных вулкано-осадочных поясов, огромных роев даек и крупных расслоенных интрузивов.

Тектоно-магматические процессы первого этапа развития Земли связываются с подъемом мантийных суперплюмов, формировавшихся в ее мантии. Их головные части растекались в мантии на глубинах порядка 300-150 км, и это не приводило к значительным трансформациям древней сиалической коры, которая, согласно последним данным, существовала по крайней мере уже 4.4 млрд лет назад [Реск et al., 2001].

Резкое изменение характера геологических процессов на Земле, знаменовавшее начало второго этапа, произошло около 2.2–2.0 млрд лет назад, когда началась континентально-океаническая стадия ее развития, продолжающаяся и поныне. Ей свойственно появление геохимически обогащенных мантийных источников магм. В это время впервые в массовом количестве появляются Fe–Ti пикриты и базальты, характерные для внутрипланетного магматизма фанерозоя. Мы полагаем, что такая смена типа активности была связана с подъемом мантийных суперплюмов второго поколения, формировавшихся уже на границе жидкого ядра и силикатной мантии, в слое D''. Для них характерно присутствие специфических флюидов, обогащенных Fe, Ti, щелочами, R, Ba, Zr, легкими РЗЭ и др. Материал этих плюмов был легче, чем предыдущих; они уже могли достигать умеренных глубин, а растекание их головных частей – приводить в ряде случаев к разрывам древней сиалической коры и формированию новообразованной коры океанского типа.

Наиболее древний (4.4–4.0 млрд лет назад) магматизм континентов Луны представлен низко-Ti породами магнезиальной серии; их глубинными аналогами являлись расслоенные интрузивы серии АНТ (анортозит–нортит–троктолит), среди которых отмечаются и ультрамафические кумуляты: дуниты, гарцбургиты и пироксениты [Snyder et al., 1995]. Фрагменты этих интрузивов выведены на поверхность Луны в форме тектонических пластин в лунных горах, окаймляющих моря. По составу пород, минералогии, геохимическим и изотопно-геохимическим особенностям эти образования близки к кумулятам раннепалеопротерозойских расслоенных интрузивов Земли.

Около 3.9–3.8 млрд лет назад этот тип активности сменился базальтовым морским магматизмом, сопровождавшимся в неко-

торых местах гравитационными максимумами (так называемыми масконами). Большинство исследователей сейчас полагают, что происхождение морей связано с катастрофическими импактными событиями. Однако необходимо подчеркнуть, что это только предположение.

На Луне, как и на Земле, выделяются два типа морских базальтов: низко- и высоко-Ti, которые по своей геохимии могут быть скоррелированы с базальтами типа срединно-океанических хребтов (MORB) и океанических островов соответственно. Однако по минеральному составу эти породы существенно отличаются от своих возможных земных аналогов низкой щелочностью, отсутствием водосодержащих минералов и титаномагнетита, вместо которого развиты самородное железо, Fe-Ni сплавы и ильменит, а также другие восстановленные фазы [Paríke et al., 1998]. Все это свидетельствует о существовании среды в областях магмообразования, более восстановительной на Луне, чем на Земле.

Поскольку напряженность магнитного поля Земли и Луны на переломных рубежах (2.2 и 3.9 млрд лет назад соответственно) была максимальной за всю их историю, можно думать, что их ядра к этому времени полностью расплавились. Исходя из того, что радиус Земли составляет 6372 км, а Луны – 1738 км, можно рассчитать скорость движения волны разогрева. Она составляет для Земли около 2.4 м/год, а для Луны около 3.8 м/год, т.е. они близки по порядку величин, что может свидетельствовать и о сходстве порождающих их механизмов.

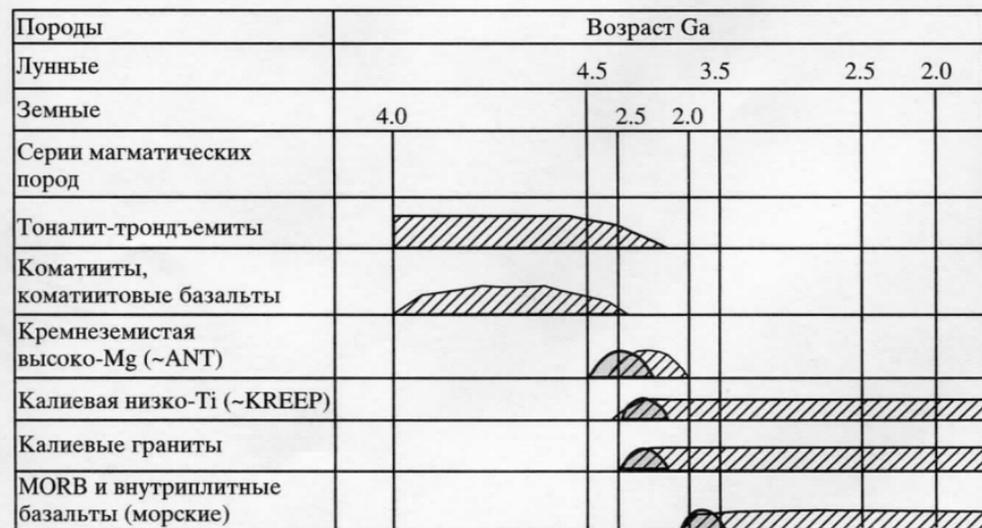
Продвижение волны разогрева в глубь планетарных тел сопровождалось охлаждением их наружных частей. Так, судя по изотопии кислорода, уже 4.4 млрд лет назад на Земле существовала жидкая вода. Общее охлаждение Земли, вероятно, началось на рубеже около 2 млрд лет назад, вскоре после исчерпания ее первоначальных энергетических ресурсов. Вследствие разницы в значениях адиабатического градиента и градиента точки плавления, затвердевание жидкого ядра должно было происходить снизу вверх, приводя к формированию центрального твердого внутреннего ядра. Современный радиус ядра составляет 1300 км. Из этого может следовать, что ядро Земли затвердевает со скоростью около 0.65 м/год. Это примерно на порядок меньше скорости его разогрева, что может указывать на различную природу этих процессов.

На Луне жидкое ядро сейчас отсутствует, а магнитное поле исчезло около 3 млрд лет назад, т.е. активная стадия существования лунного ядра – около 0.9 млрд лет. Радиус лунного ядра составляет порядка 350 км. Соответственно скорость его затверде-

вания могла быть около 0.4 м/год, т.е. примерно на треть меньше, чем у Земли. Это, возможно, было связано с существенными различиями в соотношениях ядро–мантия в этих планетарных телах. На Земле доля ядра от всей ее массы составляет 0.32, а на Луне – всего 0.02–0.03 [Рингвуд, 1982], и мощная мантия могла служить своеобразным теплоизолятором, замедлявшим скорость затвердевания лунного ядра. Как и в случае Земли, эта скорость на порядок меньше скорости разогрева Луны.

Согласно Э.М. Галимову [1995], пара Земля–Луна представляла собой случай двойной системы. Но возможно также, что формирование этих тел из газовой-пылевой облака вокруг Солнца происходило в две стадии: первоначально сформировались их железные ядра, на которых затем аккумулировался силикатный материал, как ранее предполагалось А.П. Виноградовым [1975]. При этом Земля как более массивное тело могла более интенсивно “вычерпывать” летучие компоненты, особенно воду, из окружающей среды. По-видимому, именно таким обстоятельством объясняется отмечаемая многими исследователями деплетированность ими лунного вещества и его обогащенность тугоплавкими компонентами [Рингвуд, 1982; Кусков, Кронрод, 1998]. Из этого же, вероятно, следует, что формирование рассмотренных планетных тел происходило не за счет аккреции гипотетических планетезималей, а скорее, в результате аккумуляции слагавших облако пылевидных частиц, что наиболее эффективно могло обеспечить наблюдаемые геохимические различия между телами.

Таким образом, исходя из имеющихся петролого-геохимических данных, можно считать, что Земля и Луна изначально фор-



мировались как самостоятельные, расположенные по соседству тела в пределах одного газово-пылевого облака. Различия в их составе, видимо, связаны с более крупными размерами Земли, тяготение которой приводило к нарушению баланса масс в окружающей среде, из которой формировалась Луна, в результате сложенная несколько другим веществом. Соответственно Луна вряд ли могла образоваться за счет материала земной мантии в результате катастрофического столкновения с Землей тела крупного размера.

В настоящей книге мы использовали данные по изучению лунного реголита, полученные с помощью современных аналитических электронных микроскопов. Эти приборы позволили определить несколько десятков микро- и наноразмерных минеральных образований, которые отсутствовали в наиболее полном справочнике "Минералогия Луны" Дж. Фрондел [1978]. Нас особенно интересовали минералы платиновой группы, весьма характерные для ранних магматических образований Земли. В имеющемся у нас лунном грунте ни одного из этих минералов мы не нашли, что еще раз подтверждает различия в ходе эволюции Земли и Луны. На приведенной выше схеме показана сравнительная эволюция магматизма Земли и Луны. Жирной линией выделены магматические серии Луны, серой штриховкой — Земли.

1. Краткий обзор ранее найденных на Луне минералов

Большинство минеральных фаз, обнаруженных в первые годы изучения лунного грунта в ведущих исследовательских центрах мира, были систематизированы и описаны в атласе-справочнике Джудит Фрондел, изданном на русском языке под редакцией А. Гинзбурга [Фрондел, 1978]. Ниже приводим лишь краткую информацию, в основном почерпнутую именно из этой работы, о той части описанных минералов Луны, которые относятся к рудным и содержащим тяжелые элементы фазам. Более подробные сведения можно найти в этом справочнике, а также в оригинальных работах, ссылки на которые приведены там же.

1.1. Самородные металлы и сплавы

Камасит, (α -Fe) или α -(Fe,Ni) [Фрондел, 1978]

Камасит, низкотемпературная разновидность самородного железа, характеризуется низким содержанием никеля. На Луне он обнаружен как в кристаллических породах в виде, как правило, округлых частиц и капель либо в тесном сростании с троилитом и когенитом $(\text{Fe}, \text{Ni})_3\text{C}$, так и в стекле в виде округлых частиц, кубиков и пластинок [Фрондел, 1978; Ашихмина и др., 1979]. В брекчиях и в свободном виде камасит также в основном имеет вид дендритов, округлых частиц и их агрегатов, капелек и шариков. Камасит встречается совместно с тэнитом и часто ассоциируется с троилитом, что указывает на его образование из насыщенного железом сульфидного расплава на поздних стадиях кристаллизации претерпевших ликвацию силикатных магм. В некоторых случаях диагностированы игольчатые кристаллы камасита, образовавшиеся в результате распада твердых растворов. Некоторые кристаллы камасита были диагностированы в пустотах брекчий,

что указывает на их образование из газовой фазы. И наконец, морфология и внутреннее строение камаситовых шариков и капель указывают на их быстрое затвердевание и соответственно на импактный характер породивших их процессов.

Характерной чертой лунного камасита является низкое содержание в нем никеля. Обычно оно не превышает 10 %. В кристаллах, образованных из газовой фазы, суммарное содержание примесей, в основном никеля и кобальта, может достигать лишь 0.5 %. Относительно высокие содержания никеля (около 8 %) и кобальта (около 6 %) зафиксированы лишь в камасите из некоторых проб морских базальтов, хотя там же найдены камаситы с содержанием примесей не более 1 %. Из примесей в камасите были зафиксированы: Si, P, Ti, Cr, Ni и Co.

В качестве критерия метеоритного происхождения камасита используется следующее условие: содержание никеля должно превосходить 4 %, а содержание кобальта – быть менее 1% [Goldstein, Yakowitz, 1970]. Но тем не менее в некоторых кристаллах камасита из лунных брекчий, отвечающих критерию метеоритного происхождения, зафиксировано повышенное содержание фосфора (2–7 %), что сильно превышает его содержание (до 1 %) в метеоритном камасите. Не исключено, что этот камасит из брекчий имеет лунное происхождение [McKay et al., 1973].

Работы советских ученых [Виноградов и др., 1971; Нефедов и др., 1982] доказали, что часть микро- и наноразмерного металлического железа приобретает свойство неокисляемости вследствие воздействия на него солнечного ветра.

Тэнит, (γ -Fe) [Фрондел, 1978]

Высокотемпературная модификация самородного железа, тэнит, всегда содержит большой процент никеля. И хотя в земном тэните его обычно более 30 %, для лунного тэнита принято считать минимальным содержание никеля 13.5 %. Максимальное содержание никеля в некоторых кристаллах достигает 60 %, т.е. состав минерала приближается к полю составов аваруита Ni_2Fe – Ni_3Fe . В лунных базальтах тэнит, зачастую в сростании с троилитом, представлен, как правило, включениями в оливине. При этом оливин является самым ранним минералом в ряду кристаллизации базальта. Мелкие шарики тэнита зачастую находили на периферических участках стеклянных сферолитов. Среди мелкодисперсных самостоятельных фаз тэнит выявлен в виде как однофазных, так и двухфазных ($\alpha + \gamma$) железных частиц. Поскольку область одновременной устойчивости камасита и тэнита

невелика, можно довольно точно определить конечную температуру их кристаллизации – 530–550 °С.

Часть самостоятельных частиц тэнита содержит незначительное количество кобальта, что характерно для метеоритных составов, однако содержание Ni при этом выше метеоритного. Для этих частиц нельзя однозначно определить их генезис – они могут иметь как лунное, так и метеоритное происхождение. Набор примесных элементов у тэнита такой же, как у камасита.

Медь, Cu [Фрондел, 1978]

Самородная медь обнаружена в виде мелких зерен в троилите, а также в виде тончайших прожилков в ульвошпинели и ильмените в морских базальтах. Медь высокой чистоты, суммарное содержание примесей (никеля и цинка) менее 0.1%.

Олово, Sn [Фрондел, 1978]

Включение металлического олова диагностировано в шлифе самородного железа. В его составе отмечено небольшое количество Fe и Ni.

Никель, Ni [Фрондел, 1978]

В полированных шлифах тонкая пленка металлического Ni частично перекрывала агрегат минеральных частиц и стекла. В качестве примесей в никеле фигурируют Fe (2 ÷ 5 %) и 0.5 % Co.

Графит, C [Фрондел, 1978]

Одно зерно графита неправильной формы размером 0.6 мм найдено в грунте, доставленном экспедицией “Аполлон-10”. Эта находка была причислена к “сомнительным” из-за вероятности загрязнения пробы.

Позднее графит был обнаружен в реголите из Моря Кризисов. Данный графит отличался от земных природных графитов относительной чистотой состава, неправильной формой выделения с сильным металлическим блеском. Его состав резко отличается от известных технических сортов графита [Ашихмина и др., 1981].

Цинкистая медь (Cu,Zn) [Ашихмина и др., 1981]

Обнаружена в лунном грунте Моря Кризисов (в реголите), в одном случае в виде отдельной частицы, в другом – в матрице, в которой определены анортит, гиперстен, мельчайшие частицы самородного никеля, сульфидов. Размер выделений цинкистой меди от 20–30 мкм до 0.01 мм. Состав ее, определенный на Оже-анализаторе Philips-545A, следующий: Cu – 86.8 %, Zn – 11.0 %, C – 2.2 %. Углерод, вероятно, является посторонним элементом и появляется при подготовке образца к анализу.

Латунь, Cu₃Zn [Фрондел, 1978]

Земная техногенная латунь имеет соотношение Cu/Zn примерно 7/3. Именно такие составы зафиксированы для латуни из тяжелой фракции морского базальта. Первоначально предполагалась возможность загрязнения пробы, однако позднее была найдена частица, тесно соприкасающаяся с частицами троилита и полевого шпата. Составы частиц лунной латуни варьируют в следующих пределах: Cu – 55 ÷ 70 %, Zn – 30 ÷ 45 %, Sn – 0.3 ÷ 5.0 %. В земной латуни никогда не содержится олово, и факт его присутствия в лунных образцах свидетельствует в пользу именно лунного происхождения латунных частиц.

1.2. Сульфиды

Троилит, FeS [Фрондел, 1978]

Минерал, требующий для своего образования резко восстановительной среды, является наиболее распространенным в пробах лунного грунта сульфидом. Характерен и для метеоритного вещества. Часто образует сростки с самородным железом, и определить лунное или метеоритное его происхождение можно только по содержанию никеля и фосфора. В метеоритах содержание этих элементов существенно выше.

Помимо сростаний с камаситом, троилит в лунных пробах диагностирован в парагенетическом сростании с оксидами, в частности с ильменитом и шпинелями, а также в виде микрокристаллов и гетерокристаллических капелек в полостях и выполняющих трещины прожилок.

Факты сростания троилита с камаситом трактуются как свидетельство поздней кристаллизации из ферросульфидного расплава, образованного в результате ликвации силикатной магмы.

Образование самостоятельных микрокристаллических выделений, видимо, связано с кристаллизацией из газовой или жидкой фазы.

Состав лунных троилитов близок к стехиометрическому, содержание примесей (Ti, Cr, Ni, Co) в сумме не превышает 0.5 %.

Макинавит, $(\text{Fe,Ni})_{1+x}\text{S}$ [Фрондел, 1978]

Близкий по составу к троилиту минерал зафиксирован в сростании с троилитом и халькопиритом и, видимо, является продуктом разрушения троилита. Макинавит устойчив при температурах ниже 200 °С, а образуется при 135 °С [Фрондел, 1978].

Пентландит, $(\text{Fe,Ni})_9\text{S}_8$ [Фрондел, 1978]

Пентландит предположительно диагностирован как продукт распада троилита в образцах “Аполлон-10” и “Аполлон-14”, а также на поверхности стеклянных шариков “Аполлон-16”. Диагностика основывалась на высоком, 5–10 %, содержании никеля в сульфиде железа.

Халькопирит, CuFeS_2 [Фрондел, 1978]

Определен в полированном шлифе базальта “Аполлон-12” в сростании с кубанитом в троилите. В морском базальте “Аполлон-15” идентифицирован по каймам самородной меди. В составе халькопирита зафиксировано незначительное, менее 1 %, количество кобальта.

Кубанит, CuFe_2S_3 [Фрондел, 1978]

Найден в виде включения в троилите, в тесном сростании с халькопиритом. Так же как и в халькопирите, в кубаните отмечена небольшая примесь кобальта.

Борнит, Cu_5FeS_4 [Фрондел, 1978]

В шарике самородного железа с прорастаниями шрейберзита был встречен борнит, ассоциирующий с незначительным количеством троилита.

Сфалерит, ZnS [Фрондел, 1978]

Появление реакционных каемок сфалерита в пробе материкового грунта объясняется взаимодействием обогащенных цинком и хлором паров с троилитом. Сделан прогноз о вероятности образования хлорида железа $FeCl_2$ при взаимодействии этих паров с металлическим железом.

Нининджерит, MgS [Фрондел, 1978]

В пробах “Аполлон-15” встречено 15 зерен с максимальным размером 250 мкм, идентифицированных как нининджерит (найнинджерит). При этом его состав далек от стехиометрического и содержит заметные количества Fe, Ti, Cr и Ni.

1.3. Фосфиды и карбиды

Шрейберзит, $(Fe,Ni,Co)_3P$ [Фрондел, 1978]

Довольно широко представлен в пробах лунного грунта. Встречается как в виде эвтектических сростков с самородным железом, так и в сростании с троилитом без признаков переплавки. Зачастую формирует капли в пустотах брекчий и на поверхности кристаллов камасита. Видимо, шрейберзит имеет различное происхождение. Некоторые выделения образовались в результате переплава метеоритного вещества при ударе, в пользу этого говорит и высокое, порядка 30 % и выше, содержание в них никеля, что не характерно для лунных пород. Другие образовались при охлаждении P–Fe–Ni расплава, содержание никеля в них от 0 до 28 %.

Когенит, $(Fe,Ni)_3C$ [Фрондел, 1978]

Диагностировался в нескольких пробах в сростании с троилитом и иногда с шрейберзитом. Видимо, с учетом примесных количеств характерных для метеоритов S, Ni, Co и P когенит имеет метеоритное происхождение.

Муассанит, SiC [Фрондел, 1978; Ашихмина и др., 1979]

По мнению Дж. Фрондел [1978], муассанит считался “сомнительным” для Луны минералом, артефактом – результатом загрязнения пробы при препарировании.

Однако новые находки позволили с уверенностью говорить о его лунном происхождении. Окончательно это доказала микродифракционная диагностика политипа 24R, на Земле не встречающегося и в технике не используемого. В реголите из Моря Кризисов муассанит наблюдался в виде пластинчатых частиц в стекловатой массе наряду с камаситом, акаганеитом, вюститом, сильвином и галитом. Установлены параметры элементарной ячейки минерала: $a_0 = 3.08$, $c_0 = 15.1$ Å. Минерал представлен шестислойной модификацией [Ашихмина и др., 1979].

Карбид алюминия, Al_4C_3 [Фрондел, 1978]

Зерно карбида с максимальным размером около 40 мкм встречено в шлифе из грунта, доставленного АС "Луна-20". Поскольку зерно тесно срастается с оливином, а местами и перекрывается им, оно не может быть результатом загрязнения пробы.

При его количественном анализе отмечены следовые количества Fe, Si, Mg, K, Ca, S и около 4 % кислорода [Tarasov et al., 1973].

1.4. Хлориды

Галит, NaCl и сильвин, KCl [Ашихмина и др., 1979]

Установлены в реголите Моря Кризисов в виде включений в пироксенах, а также в микровакуолях во включениях стекол. Вместе с ними в вакуолях обнаружены ольдгамит и камасит.

1.5. Оксиды

Рутил, TiO_2 [Фрондел, 1978]

В лунном грунте зафиксирован как первичный рутил в виде хорошо ограненных и неправильной формы включений в ильмените, так и образованный в результате распада твердых растворов в виде тонких, менее 1 микрона толщиной, пластин. Ассоциируется с ильменитом. Может содержать свыше 10 % примесей, среди которых Mg, Al, Si, Cr, Fe и Nb, содержание которого в отдельных анализах достигало 7 %.

Бадделеит, ZrO_2 [Фрондел, 1978]

Как правило, крупные зерна бадделеита неправильной формы обнаруживались в базальтах в сростании с ильменитом, цирконолитом, транквилититом, витлокитом, апатитом, силикатами и стеклом. Судя по ассоциациям, он является поздним минералом. Практически всегда содержит гафний, в некоторых случаях может содержать незначительное количество урана и редких земель.

Ильменит, $FeTiO_3$ [Фрондел, 1978]

Наиболее распространенный на Луне рудный минерал, выполняющий иногда до 20 % объема породы. Может образовывать разнообразные формы выделений. Имеет самый широкий временной диапазон кристаллизации, от самых ранних до самых последних стадий минералообразования. Состав близок к стехиометрическому. Может иметь незначительные примеси Al, Cr и Mn.

Шпинели: хромит, $FeCr_2O_4$, ульвошпинель, $FeTiO_4$ (герцинит, $FeAl_3O_4$) [Фрондел, 1978]

Минералы этой серии обнаружены во всех местах отбора лунного грунта, но наиболее типичны для морских базальтов. По составу среди найденных фаз наиболее широк разрыв между хромитом и ульвошпинелью – их составы наиболее близки к крайним членам изоморфного ряда. Но несмотря на это, в ряду отмечается полная смесимость. Среди названных выше минералов больше всего найдено хромита и его разновидностей. Форма выделений самая разная, от кристаллов до бесформенных выделений, кайм и пластинок в структурах распада.

Армолколит, $(Mg,Fe)Ti_2O_5$ [Фрондел, 1978]

Название этого минерала, впервые обнаруженного на Луне, составлено из частей фамилий трех астронавтов, впервые достигших ее поверхности – Армстронга, Олдриджа и Коллинза. Чаще всего армолколит находится в центральной части зерен ильменита, иногда с самородным железом в континентальных базальтах. Это указывает на то, что армолколит кристаллизовался одним из первых при очень быстром охлаждении. Также были найдены его Zr- и Cr-Zr-Ca-разновидности. Встречается в виде прямоугольных зерен размером до 300 мкм, зачастую образуя скопле-

ния. Кроме того, был найден в виде ламеллеподобных пластинок в ильмените. Армоколлиты делятся по составу на три основных типа: железистый, Cr–Zr–Ca–армоколлит и Zr–армоколлит. В железистом содержании FeO может достигать 23.5 %, но в основном колеблется от 11 до 18 %.

Zr, Cr и Ca в армоколлите второго типа замещают Ti, Fe и Mg. ZrO₂ может содержаться от 4 до 6.5 %, Cr₂O₃ – до 11 % и CaO – 3–4 %.

Zr–армоколлит имеет в своем составе 2–4 % ZrO₂. Все армоколлиты содержат небольшое количество редких земель и ниобия.

Цирконолит (циркелит), (Ca,Fe)(Zr,Ce)(Ti,Nb)₂O₇ [Фрондел, 1978]

Размер достаточно многочисленных зерен этого минерала не превышает 40 мкм. Зафиксирован в сростаниях с троилитом, ильменитом, пироксеном, оливином, плагиоклазом, бадделеитом. Считается, что цирконолит является наиболее поздней фазой, кристаллизующейся из последних обогащенных ураном растворов в интерстициях лунного базальта. Лунный цирконолит характеризует постоянство состава. От транквилитита отличается незначительным количеством или полным отсутствием кремния и иттрия, меньшим содержанием железа и большим – циркония и титана.

Оксиды железа, FeO(OH) [Фрондел, 1978]

Гетитоподобные фазы (гетит, лепидокрокит и акаганеит; достоверной идентификации не приведено) располагаются в лунных породах в качестве реакционных кайм по трещинам металлического железа. Поскольку все эти фазы подразумевают наличие структурной воды, наиболее разумной кажется версия их происхождения при разрушении в земных условиях хлорида железа (лавренсита, FeCl₂), который адсорбировал воду из земной атмосферы.

Некоторые находки оксидов железа интерпретированы как гематит Fe₂O₃ и магнетит Fe₃O₄, однако достоверных доказательств не представлено.

Акаганеит, β-FeOОН [Ашихмина и др., 1979]

Установлен в реголите из Моря Кризисов в виде агрегата пластинчатых кристалликов и в пробах грунта АС “Луна-20” из материкового района Луны в виде включений в буро-желтых гроздевидных агрегатах стекол, которые обрастают поверхности фрагментов пород, заполняя углубления в них.

1.6. Фосфаты

Монацит, $(Ce,La,Y,Th)[PO_4]$ [Фрондел, 1978]

Обнаружен в виде включения в геденбергите грубозернистого базальта "Аполлон-11". В этом же базальте отмечено наличие транквилитита и цирконолита. Монацит имел низкое, менее 1 %, содержание тория и характерное для Луны аномально низкое содержание европия.

Апатит, Се-апатит, $Ca_5[(P,Si)O_4]_3(F,Cl)$ [Фрондел, 1978]

Морфологически представлен в лунных пробах в виде игольчатых кристаллов, гексагональных призм и вытянутых неправильной формы зерен. Встречается в пустотах базальта и силикатов. Ассоциирует с пироксферроитом. В микрогаббро встречен цериевый апатит. По составу в большинстве случаев представлен фторапатитом, хотя небольшое количество хлора фиксируется практически постоянно, при этом места для гидроксильной группы не остается. Часто фиксируются следы урана.

Витлокит, $Ca_9Mg[PO_3OH][(P,Si)O_4]_6$ [Фрондел, 1978]

Встречался в пробах лунного грунта гораздо чаще апатита. Основной формой выделения были игольчатые кристаллы до 70 мкм длиной. Изредка обнаруживали гексагональные таблитчатые кристаллы витлокита. Многие зерна витлокита содержат заметные количества иттрия и лантаноидов, что характерно только для лунных проб. Ни земной, ни метеоритный витлокит редких земель практически не содержит. Уран и торий в следовых количествах также характерен для лунных витлокитов. Отмечался факт наличия рентгеноаморфной фазы витлокитового состава. Предполагается, что первоначально, одновременно с апатитом, кристаллизовалась его высокотемпературная α -модификация с избытком редкоземельных компонентов, но в современных условиях он присутствует лишь в виде разупорядоченной β -модификации.

1.7. Силикаты

Торит, $\text{Th}[\text{SiO}_4]$ [Фрондел, 1978]

Одинокое зерно торита из проб “Аполлон-14” содержит 21.6 % урана [Фрондел, 1978].

Циркон, $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ [Фрондел, 1978]

Довольно широко представлен в пробах лунного грунта, но исключительно в виде мелких, до 80 мкм, самостоятельных кристаллов. Лишь один кристалл достиг размера 140 мкм. Большинство цирконовых зерен содержит незначительное количество гафния и железа. Некоторые из них содержат также примеси Al, Cr, Hg, Se и Na. Содержание урана колеблется от 100 до 1300 г/т.

Титанит, $\text{CaTi}[\text{SiO}_4]\text{O}$ [Фрондел, 1978]

В одном случае встречен в виде реакционной каймы вокруг зерна ильменита, в другом – несколько зерен титанита были найдены в брекчии из обломка базальта. Сумма редкоземельных элементов в нем достигала 0.85 %.

Транквилиит, $\text{Fe}_8(\text{Zr}, \text{Y})_2\text{Ti}_3\text{Si}_3\text{O}_{24}$ [Фрондел, 1978]

Впервые найден в лунных базальтах, земных аналогов не было. Впоследствии неоднократно идентифицировался в различных пробах лунного грунта, чаще всего именно в базальтах. Название получил по месту первой находки – Море Спокойствия (Sea of Tranquillity). Как правило, представлен сильно вытянутыми, иногда изогнутыми, кристаллами размером до 100 мкм. Видимо, является продуктом поздней стадии кристаллизации базальтов и часто ассоциируется с троилитом, армоколлитом, бадделеитом, цирконолитом, ильменитом, рутилом и самородными металлами. Отмечено, что транквилиит приурочен к зонам с повышенным содержанием урана. Его состав практически не меняется от места находки и хорошо согласуется с приведенной формулой. Содержит до 5 % Y_2O_3 и небольшую примесь урана. Лантаноидов практически не содержит.

Неидентифицированные Fe+Ti+Zr-, Zr+Th-, Zr+Ti-, Zr+U-фазы [Фрондел, 1978]

Вытянутые и перекрученные кристаллы, похожие на транквилиит, найдены в мелкозернистом базальте. Однако в них, в отличие от транквилиита, отношение $Ti/Zr = 2$ вместо 1 и содержание кремния вдвое превышало таковое у транквилиита. Фаза осталась неидентифицированной.

1.8. Сомнительные минералы

Молибденит, MoS_2 [Фрондел, 1978]

Обнаруженные частицы молибденита могут быть техническим загрязнением, так как молибденит входит в состав смазочных материалов, использованных в элементах конструкции контейнеров.

Талнахит, $Cu_9(Fe,Ni)_9S_{16}$ [Фрондел, 1978]

Обнаружен в виде включений в троилите совместно с макинавитом. Идентифицирован на основе микрозондовых анализов, но ввиду незначительных размеров выделений анализ может быть неточен. Талнахит при температуре свыше $800^\circ C$ переходит в кубанит и борнит, а при охлаждении происходит обратное превращение. Поскольку кубанит и борнит на Луне обнаружены, наличие талнахита вполне вероятно.

Халькозин, Cu_2S [Фрондел, 1978]

Сообщения о находках халькозина не имеют фактического подтверждения, а его присутствие на Луне кажется маловероятным по условиям его образования.

* * *

Приведенный выше краткий обзор лунных минералов не претендует на полноту и предназначен исключительно для иллюстрации и сопоставления с последними находками рудных минералов и тяжелых минеральных фаз, описанными в следующей главе.

2. Новые находки лунных минеральных фаз

Для исследования были отобраны фрагменты реголита общим весом около 2 г, доставленного на Землю автоматическими станциями “Луна-16”, “Луна-20” и “Луна-24”. Большинство из них представлены брекчиями со следами термального ударного воздействия. Из небольшой части фрагментов были изготовлены прозрачно-полированные шлифы, основная доля лунного вещества исследовалась без структурного разрушения. Изучавшиеся фрагменты имели существенно оливин-пироксен-плаггиоклазовый состав. Места отбора проб (рис. 2) отвечали морскому грунту для АС “Луна-16” (Море Изобилия) и АС “Луна-24” (Море Кризисов), и материковому – для АС “Луна-20” (материковый перешеек между двумя вышеназванными морями).

Учитывая исключительную ценность материала, для наиболее полного изучения лунного грунта, помимо оптических, применяли и другие неразрушающие методы, в основном методы аналитической электронной микроскопии. Первоначально фрагменты реголита тщательно просматривались в режиме СОМРО в отраженных электронах на сканирующем микроскопе. Выявленные по контрасту участки с увеличенным по сравнению с основной силикатной матрицей средним атомным номером анализировались на элементный состав. В случае необходимости регистрировались картины распределения элементов в характеристическом рентгеновском излучении. Так, выполнялась предположительная диагностика фаз и фиксировалась их взаимосвязь. Количественный анализ выполнялся на полированных шлифах и на отдельных частицах. В качестве эталонов использовались приготовленные по методике, описанной в работе М.И. Лапиной и А.В. Мохова [1995], и отснятые в тех же условиях специально отобранные минералы и металлы.

Благодаря высокой локальности, возможности получать качественные и количественные данные об элементном соста-

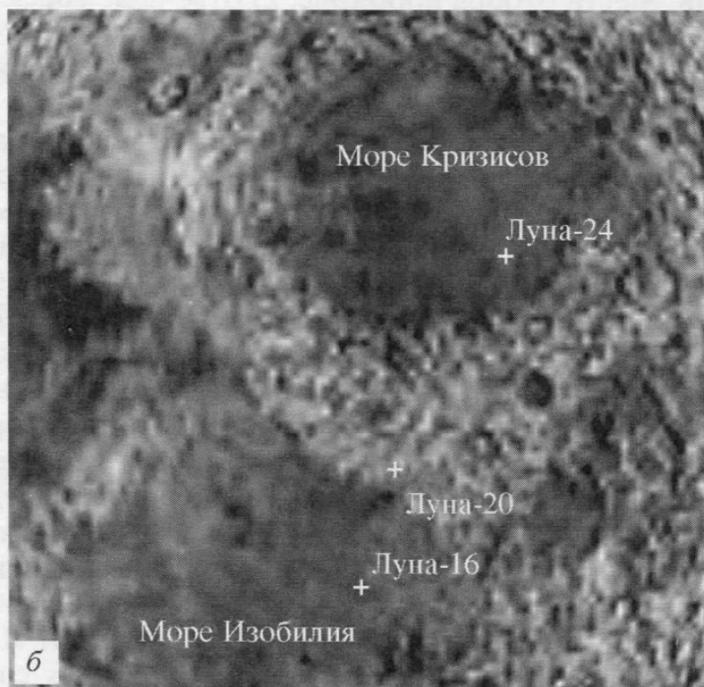
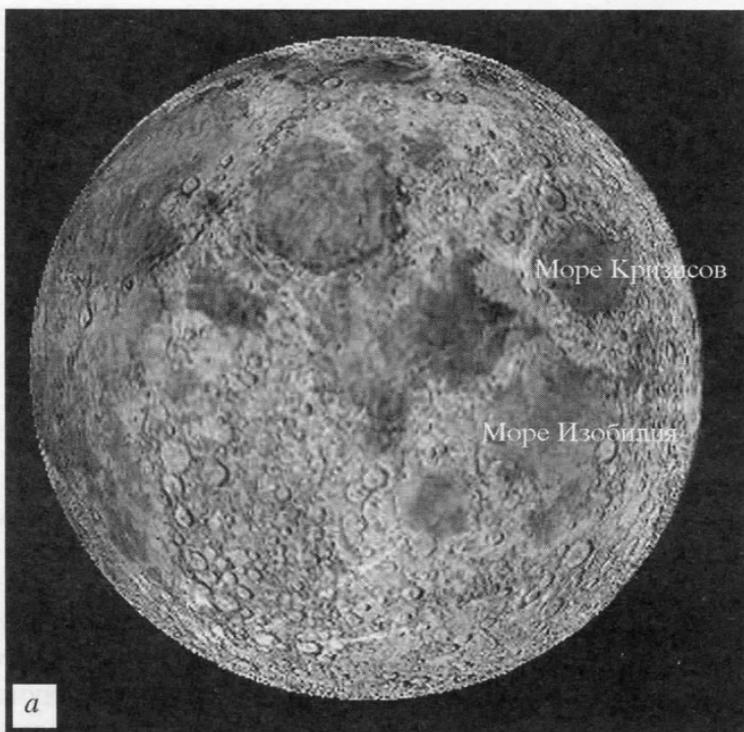


Рис. 2. Места отбора лунного грунта советскими автоматическими станциями

ве и микродифракционные картины, характеризующие параметры элементарной решетки минералов, идентификация фаз выполнялась исключительно методами аналитической электронной микроскопии, как сканирующей, так и просвечивающей.

Основным и необычайно эффективным способом поиска рудных минералов в самых мелких фракциях реголита оказалась аналитическая сканирующая микроскопия с использованием методики прямого просмотра мелкой (менее 74 мкм) фракции в отраженных электронах в режимах COMPO и его модифицированном варианте, режиме SHADOW.

Следует особо отметить, что ни один из способов исследования не мог быть источником загрязнения препаратов тяжелыми фазами. Единственная возможность загрязнения — клей для крепления образцов в сканирующей микроскопии — в случае необходимости применялся исключительно графитовый.

Общей чертой большинства найденных рудных выделений был их чрезвычайно малый размер, что в некоторых случаях потребовало применения цифровой фильтрации с целью получения приемлемого для печати качества изображений.

Поскольку в настоящее время факт перемешивания реголита по глубине является общепризнанным, мы посчитали излишней, и более того отвлекающей, информацию об интервале глубин отбора проб при бурении реголита автоматическими станциями “Луна-16”, “Луна-20” и “Луна-24”, тем более что под одним номером, заданным номером АС и глубинным интервалом, фигурировали бы сразу несколько электронно-микроскопических препаратов. Поэтому мы посчитали достаточным указывать лишь номер АС, доставившей пробы реголита, что однозначно идентифицирует место отбора грунта: Море Изобилия (АС “Луна-16”), Море Кризисов (АС “Луна-24”) или материк между этими морями (АС “Луна-20”).

Термин “сплав” мы использовали применительно к интерметаллическим соединениям с близкими к стереохимическим отношениями компонентов, если же стереохимические условия не выполнялись, то применялся термин “твердый раствор”.

К глубокому нашему сожалению, субмикронные размеры единичных, как правило, находок, отсутствие структурных данных и невысокая точность определения химического состава впервые обнаруженных фаз не позволяют оформить эти находки в качестве новых минералов.

2.1. Самородные металлы и сплавы

Самородное железо, Fe [Богатиков и др., 2001a]

“Луна-16”

“Луна-20”

“Луна-24”

Наиболее часто встречающимся металлом на поверхности Луны является самородное железо, о чем свидетельствуют многочисленные его находки. Не стали исключением и пробы реголита АС “Луна-16”, “Луна-20” и “Луна-24”. Оно представлено в виде неправильной формы вrostков, а также шариков и капелек. Интересной в генетическом смысле находкой являются обнаруженные в пироксене каплевидные микрочастицы самородного железа, расположенные по окружности (рис. 3, а). Их идентификация проводилась как по энергодисперсионным спектрам (рис. 3, б), так и по изображениям в характеристическом излучении разных элементов (Fe, Ca, Si, O). Установлено, что в частицах присутствует только Fe.

На Земле самородное железо довольно широко распространено, главным образом, как акцессорный минерал различных базальтов. Его концентрация в этих породах порой весьма значительна. Так, хорошо известны массивные выделения теллурического железа в базальтах Бюль в Касселе, на о. Диско у западных берегов Гренландии, в районе горы Озерной в Хунгтукунском интрузиве (Красноярский край) и на о. Русский во Владивостоке. Долгое время считалось, что главным признаком, отличающим теллурическое железо от метеоритного, является отсутствие в нем никеля [Кулик, 1940]. Однако современными исследованиями обнаружено содержание никеля на уровне 3-4 % в железе Хунгтукуна, что позволяет отнести его к камаситу. В железе из базальтов о. Диско впервые на Земле обнаружена высоконикелевая метеоритная фаза тетратэнит – FeNi. Кроме базальтов, самородное железо найдено в виде вrostков в алмазах, среди акцессорных минералов гранитов, в контактовых роговиках Хибин, в золоторудных жилах, в сульфидных рудах Норильска, в метаморфических породах различного состава, в выбросах грязевых вулканов и в океанических осадках.

На Луне, как говорилось выше, самородное железо может иметь различный генезис. Здесь было установлено как чисто метеоритное железо, так и первичное лунное железо, образовавшееся

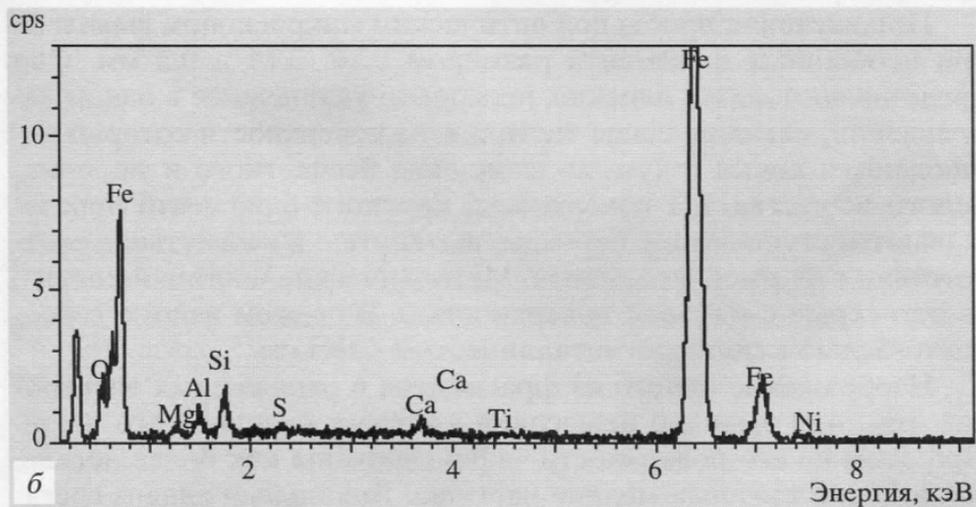
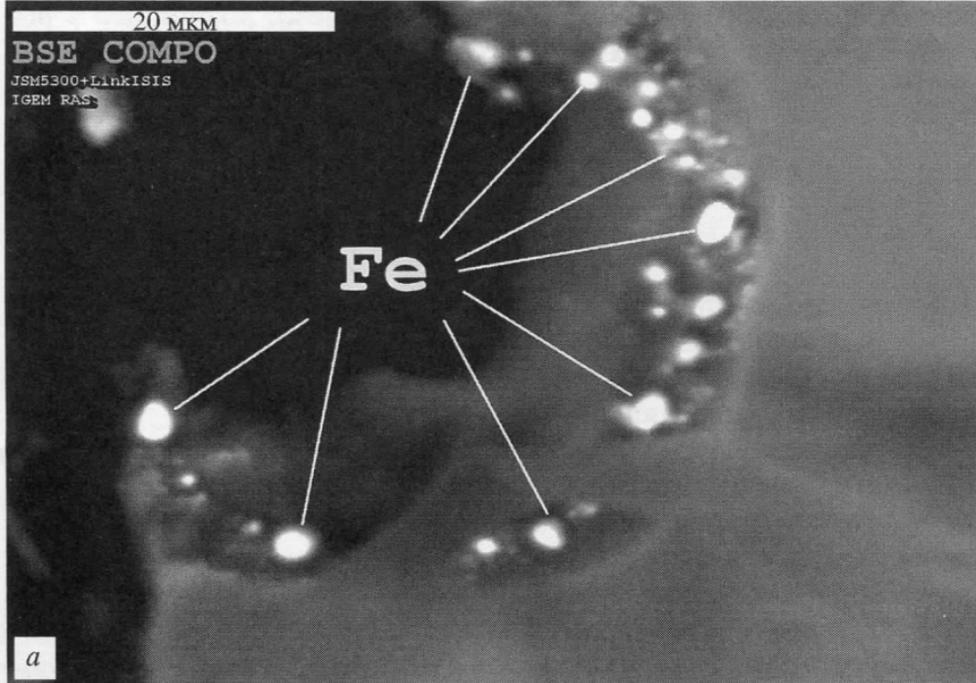


Рис. 3. Частицы самородного железа (а), рентгеновский спектр от одной из таких частиц (б)

еся при нормальной кристаллизации лунных пород. Вместе с тем обнаружены многочисленные образцы железа промежуточных генетических типов: железо, утратившее признаки метеоритного происхождения от высокотемпературного импактного воздействия уже на поверхности Луны; новообразованное железо, скон-

денсировавшееся из импактных газов; железо, возникшее в результате распада лунных минералов при импактных нагрузках, и т.п. [Фрондел, 1978].

Самородный алюминий, Al [Ашихмина и др., 1979, 1982]

“Луна-20”

При изучении препарата из базовой пробы, отобранной АС “Луна-20” в континентальной части Луны между Морем Кризисов и Морем Изобилия, впервые обнаружены частицы металлического алюминия [Ашихмина и др., 1979].

Изучавшаяся фракция пробы представлена, главным образом, слегка замутненными или прозрачными, иногда остеклованными с поверхности фрагментами плагиоклаза (около 60 %), а также стекловидными и агглютинатами (до 35 %). Подчиненное значение имеют фрагменты пироксена и оливина (5 %). Размер фрагментов от 0.20 до 0.45 мм. Отмечаются также рудные минералы в виде мелких, менее 10 мкм, шариков и обломков в породообразующих минералах.

При изучении пробы под оптическим микроскопом выявлено три необычных фрагмента размером 0.16, 0.15 и 0.2 мм. Они представляют собой плоские, несколько удлинённые в одном направлении, металлические частички, на поверхности которых наблюдаются корки и кучные скопления бесцветного и молочно-белого вещества. На поверхности крупного фрагмента прослеживаются ступенчатые борозды, вытянутые и изогнутые в соответствии с формой фрагмента. Металлические частички ковкие, светло-серые с матовой поверхностью. В свежем изломе серебристо-белые с сильным металлическим блеском.

Изображение одного из фрагментов в отраженных электронных (рис. 4,а) выявило невысокий контраст основной его части. При этом на его поверхности зафиксированы как более легкие, так и более тяжелые мелкие частицы. Локальный анализ состава легких частиц показал наличие Al и Si. Тяжелые частицы имели в своем составе Ba и S. Основная же масса содержит исключительно Al при отсутствии кислорода.

Одну из металлических частиц после утонения изучали также с помощью просвечивающей электронной микроскопии, что позволило увидеть различные системы изогнутых линий и контуров (рис. 4,б), которые при наклоне смещались и изменяли свою конфигурацию. Это обстоятельство позволяет трактовать их как изгибные экстинкционные контуры. Расчет

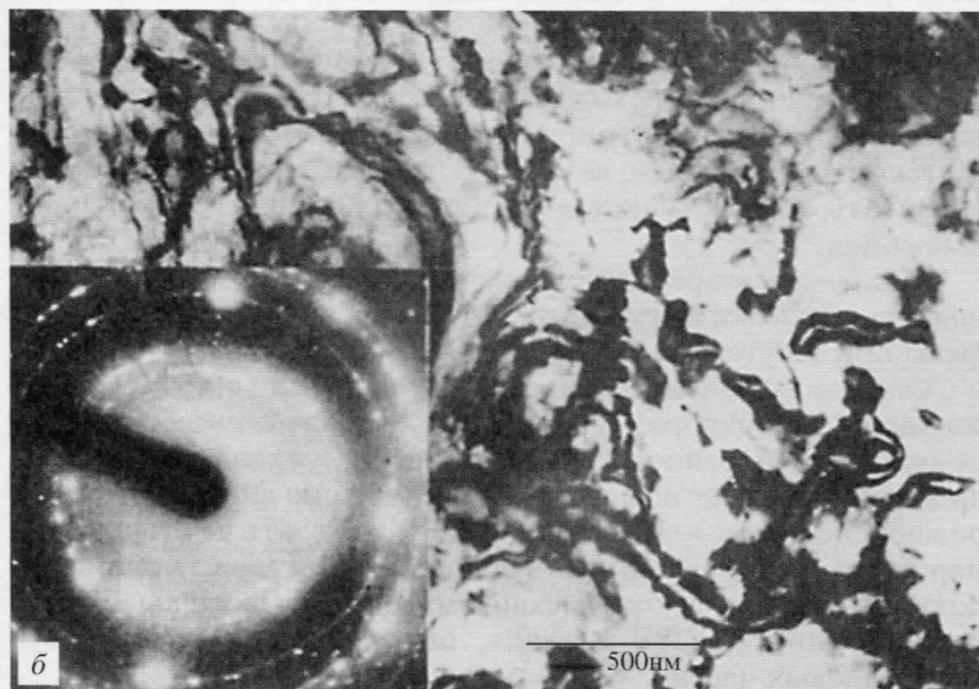
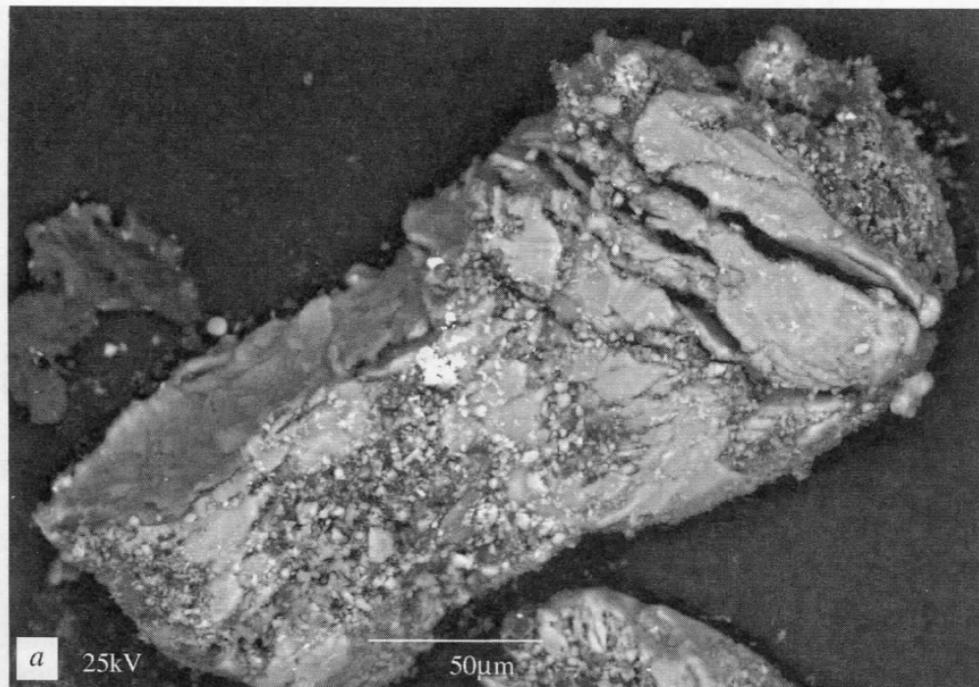


Рис. 4. “Луна-20”. Частица самородного алюминия в СЭМ, отраженные электроны (а) и в ПЭМ, проходящие электроны и картина микродифракции (б)

электроннограмм, полученных от нее при разных углах наклона, дал значения параметров гранецентрированной кубической элементарной ячейки, равные $a_0 = 4.05 \text{ \AA}$, которые практически идентичны параметрам синтетического алюминия. Присутствие на дифракционной картине всех возможных для ГЦК решетки рефлексов hkl (111 ; 200 ; 220 ; 113 и др.), характерных для поликристаллов, можно объяснить большим коэффициентом повторяемости отражений этой решетки и неодинаковыми наклонами различных участков пластинки к электронному пучку. Анализ состава металлической пластинки, проведенный непосредственно в электронном микроскопе, установил присутствие в ней только Al.

На Земле алюминий впервые был открыт среди акцессорных минералов траппов Сибирской платформы [Олейников и др., 1978, 1984]. В настоящее время известно большое число находок алюминия в земных породах самого разнообразного генезиса: в кимберлитах, гранитах, гидротермальных жилах с различной рудной минерализацией, выбросах грязевых вулканов, в глинистых отложениях, перекрывающих буроугольное месторождение, и в океанических осадках [Новгородова, 1994].

На Луне. По-видимому, алюминий в лунном реголите имеет гетерогенное происхождение. Часть его образуется в ходе восстановления металла при взаимодействии алюмосиликатов и стекол с солнечным ветром. В ходе этого процесса могут возникать наноразмерные частицы и пленки самородного алюминия.

Микро- и наноразмерные частицы металлического алюминия теоретически могут синтезироваться напрямую из газовой фазы при отсутствии свободного кислорода и воды.

Однако встреченные нами крупные частицы (до 2 мм) в ассоциации с оксихлоридами алюминия вероятнее всего являются продуктами лунного эксгалятивного вулканизма. Свободный алюминий мог возникать в ходе реакции диспропорционирования по схеме $3\text{AlCl}_2 = \text{Al}^0 + 2\text{AlCl}_3$ и оседать на стенках фуларол непосредственно из вулканических газов. Косвенным подтверждением такого механизма его образования служат хлоралюминиевые соединения, покрывающие поверхность алюминиевых частиц.

При изучении суспензионного препарата в отраженных электронных выявлена яркая изометричная частица с размерами порядка 5 мкм. Качественным анализом установлено, что она содержит только цинк. Карты распределения элементов, снятые в характеристическом излучении (рис. 5) кислорода и цинка, также подтвердили содержание в данной частице цинка и отсутствие кислорода, что позволяет с достаточной вероятностью считать найденную частицу самородным цинком. Условия отбора проб, транспортировки, хранения и препарирования позволяют отвергнуть возможность его техногенного появления.

На Земле, в условиях земной коры, самородный цинк встречается сравнительно редко и в малых количествах. Первые его находки сделаны в платиновых и золотиносных россыпях. В последние годы самородный цинк обнаружен в гидротермальных рудных жилах, щелочных гранитах, эффузивных породах различного состава. Наиболее интересной является находка самородного цинка, слагающего микронные пленки на поверхности

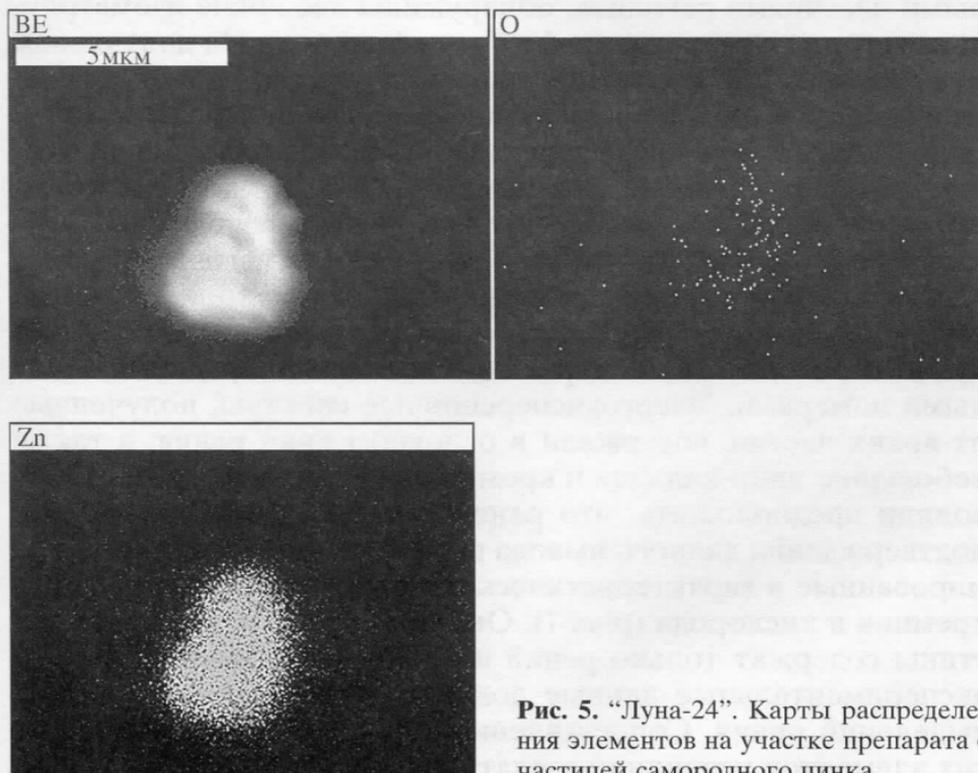


Рис. 5. “Луна-24”. Карты распределения элементов на участке препарата с частицей самородного цинка

волокон вулканического стекла (“волосы Пеле”) [Гончарова, 1959]. Здесь он образовывался путем конденсации из паров вулканических газов, истекающих из высокотемпературной и очень жидкой лавы.

На Луне. Поскольку такой механизм образования самородного цинка мог осуществляться даже в условиях кислородной атмосферы Земли, тем больше вероятность его реализации в безвоздушных условиях Луны. Кроме того, высокий термобарический градиент при переходе эксгалитов из жерла фумаролы практически в открытый космос мог дополнительно способствовать отложению и консервации микроскопических частиц самородного цинка.

Самородный рений, Re [Богатиков и др., 2002, 2004]

“Луна-16”

“Луна-24”

В изученном суспензионном препарате лунного грунта из Моря Кризисов (АС “Луна-24”), на участке с редко расположенными частицами реголита, обнаружены две яркие изометричные частицы с размерами ~5 и 9 мкм (рис. 6, а). На полученном от каждой из них энергодисперсионном спектре присутствовали в основном пики рения и лишь незначительный пик кальция (рис. 6, б). Содержание последнего в частицах, по данным количественного анализа, равнялось ~1–2 %. Прямое количественное определение кислорода давало содержание ниже предела обнаружения. Кроме того, в препарате выявлена группа частиц этого минерала с размерами в доли микрона, которые также выделялись своей яркостью на фоне частиц породы лунного реголита со значительно меньшими средними атомными номерами. Энергодисперсионные спектры, полученные от ярких частиц, содержали в основном пики рения, а также небольшие пики кальция и кремния. Полученные данные позволили предположить, что рений является самородным. Для подтверждения данного вывода получены изображения, сформированные в характеристическом излучении рения, кальция, кремния и кислорода (рис. 7). Они подтвердили, что яркие частицы содержат только рений и не содержат кислорода. Эти экспериментальные данные доказывают самородную форму выделений рения. Сопоставление картин распределения других элементов позволило сделать вывод о том, что находящи-

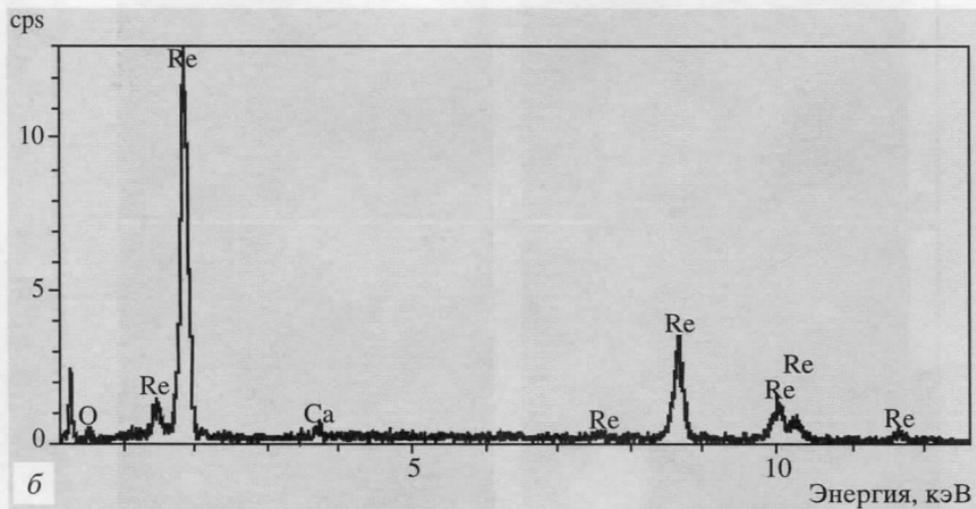
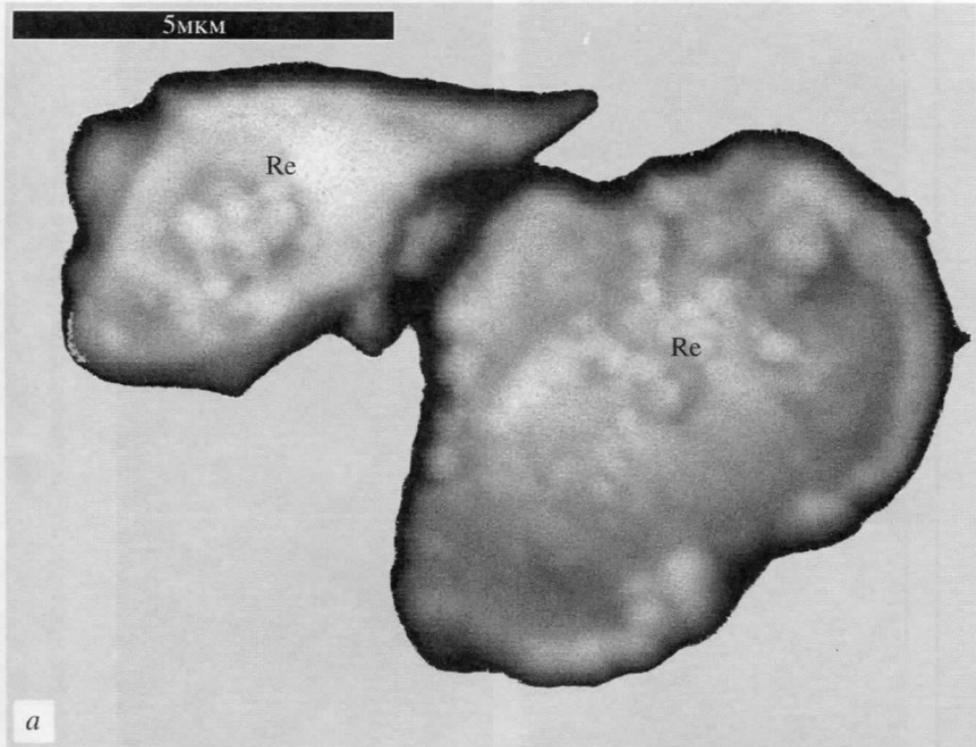


Рис. 6. “Луна-24”. Частицы самородного рения, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от них (б)

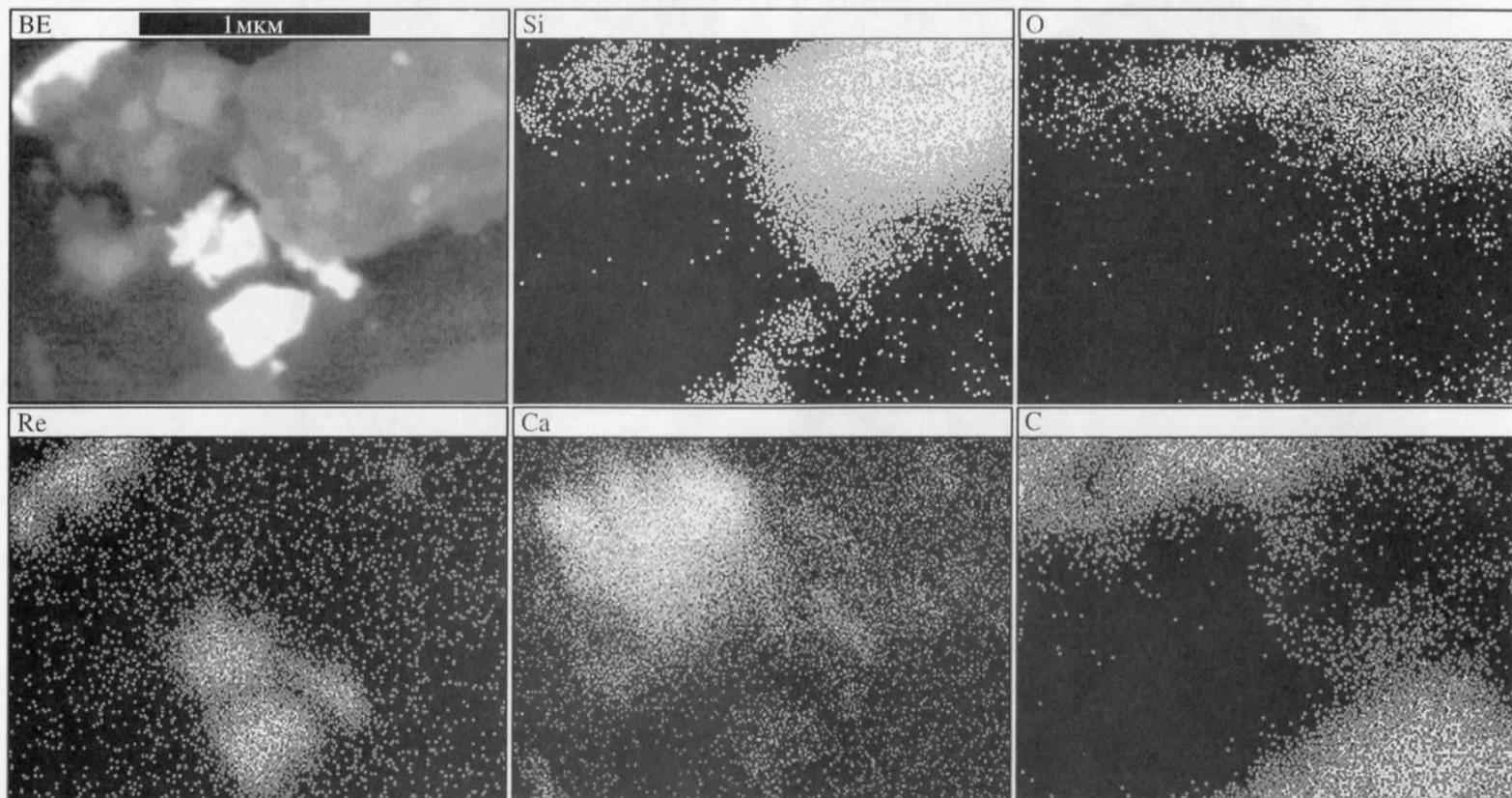


Рис. 7. “Луна-24”. Карты распределения элементов на участке препарата с частицами самородного рения

еся в ассоциации с самородным рением частицы являются, по-видимому, оксидом кремния и неустановленным минералом кальция.

Еще несколько частиц Re (рис. 8, а), самые крупные из которых достигали 10 мкм, обнаружены в тесном сростании с микронными кристаллами, существенно более легкими по атомному номеру (судя по контрасту в отраженных электронах), в материале из Моря Изобилия (АС “Луна-16”). Сферической формы образования, из которых сложены частицы, в свою очередь образованы агрегированием из нанокристаллов рения (рис. 8, б).

В составе частиц зафиксированы примеси меди и железа менее 2 % в сумме. Насколько нам известно, рений не использовался в конструкции элементов автоматических станций и не мог быть привнесен в пробу ни на одном этапе ее подготовки к исследованию.

На Земле самородный рений впервые обнаружен в виде микронных вrostков в вольфрамите из Забайкалья [Рафальсон, Сорокин, 1976]. Состав минерала из этого проявления отличался высокой степенью чистоты – 99.9 % Re. Годом позже самородный рений был диагностирован в виде пылевидных частиц в никелистом железе и силикатах метеорита Allende [Goresy et al., 1977]. Минерал из метеорита имел состав 97 % Re, 3 % Ru.

На Луне находка частиц самородного рения в пробе, отобранной на удалении порядка 300 км от места отбора первой, в ничтожных с точки зрения объема отобранного материала количествах еще раз подтверждает тезис о широком распространении здесь тяжелых металлов. Ранее [Богатиков, 2002] мы отнесли находку самородного рения к реликтовому компоненту космогенных метеоритных ассоциаций. Однако, принимая во внимание новые находки самородного рения в реголите из Моря Изобилия и в особенности наноглобулярное строение его агрегатов, весьма сходное с формой выделения описанного нами самородного молибдена [Богатиков, 2001а], можно предположить его эксгалативное, лунное происхождение. С учетом формы его выделений и тесной ассоциации с легкими оксидными фазами не исключен механизм низкотемпературной самосборки его нанокластеров из газовой фазы.

Поскольку морфометрические особенности частиц самородного рения из различных точек отбора резко различаются (неправильной формы плотные частицы из Моря Кризисов и ажурные сферы из Моря Изобилия), вероятнее всего и механизмы их образования различны.

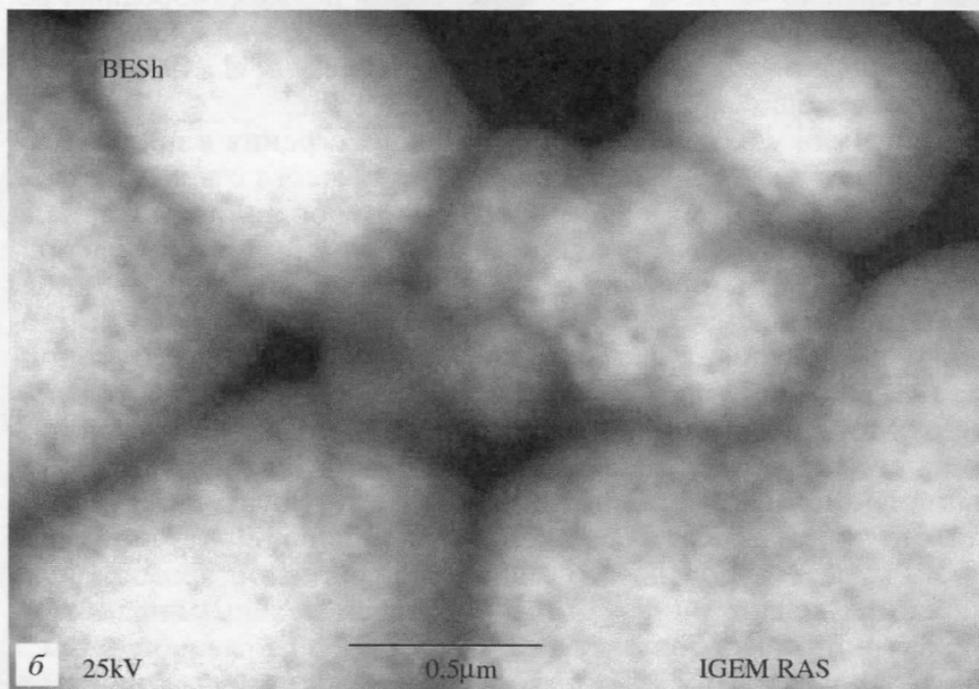
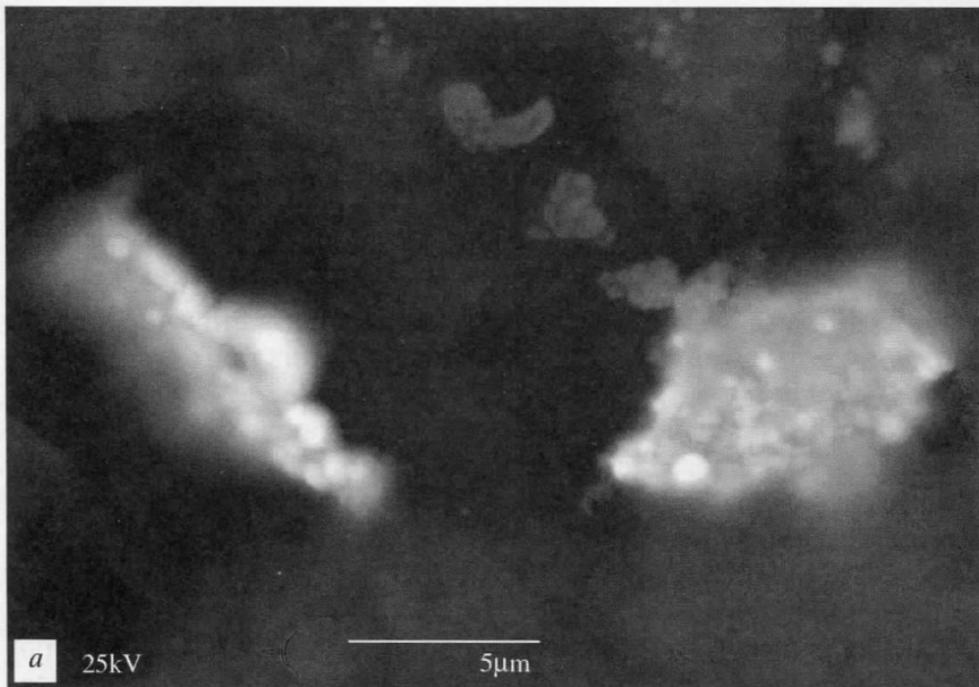


Рис. 8. "Луна-16". Частицы самородного рения, отраженные электроны

Лунная природа найденной в препарате пятимикронной частички самородного олова вначале вызвала сомнение (рис. 9, а). Однако рядом была обнаружена несколько большего размера пластинка самородного олова с каймой из самородного свинца в сростании с самородным золотом (рис. 9, б). На рис. 10 приведены, начиная с левого верхнего угла, по часовой стрелке: изображение частицы в отраженных электронах, идентичное приведенному на рис. 9, б; карта распределения олова по площади снимка; аналогичная карта распределения золота; и наконец, карта распределения свинца. Других основных элементов в частице не зафиксировано, а из примесных в пределах чувствительности отмечается только медь. Маловероятно антропогенное образование такого сростка, а вероятность попадания его в тщательно оберегаемую пробу кажется нам незначимой. Таким образом, самородный свинец, помимо уже ранее отмечавшихся золота [Богатиков и др., 2001а] и олова [Фрондел, 1978], может быть причислен к лунным минералам.

На Земле сростки тонкодисперсных самородных свинца, олова, золота и алюминия из золоторудных кварцевых жил месторождения Кумак на Южном Урале были описаны М.И. Новгородовой [1979, 1983].

На Луне. Видимо, можно считать этот сросток самородных металлов продуктом эксгалятивной вулканической деятельности на поверхности Луны.

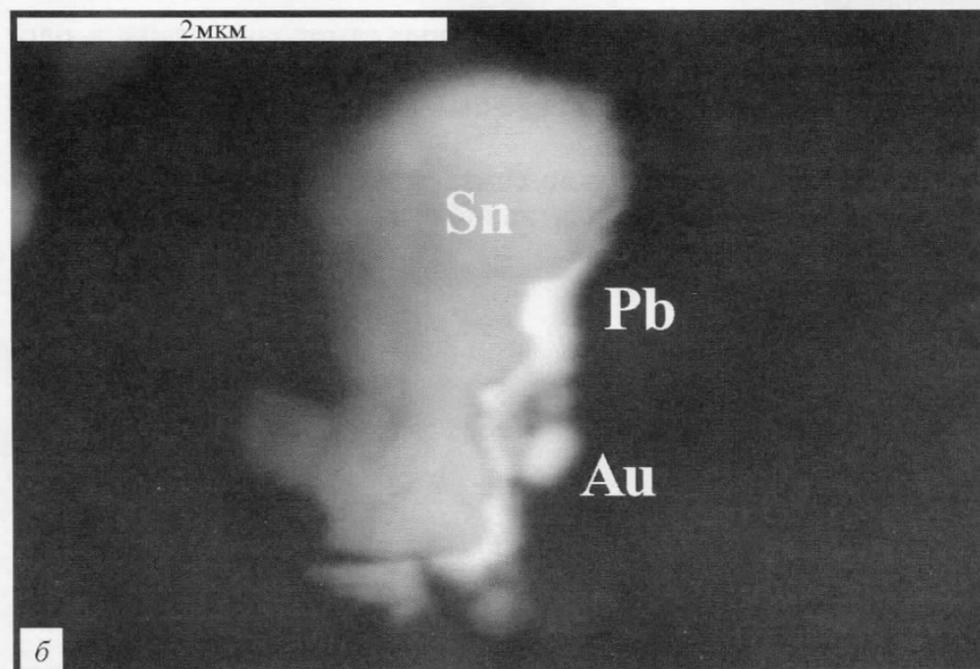
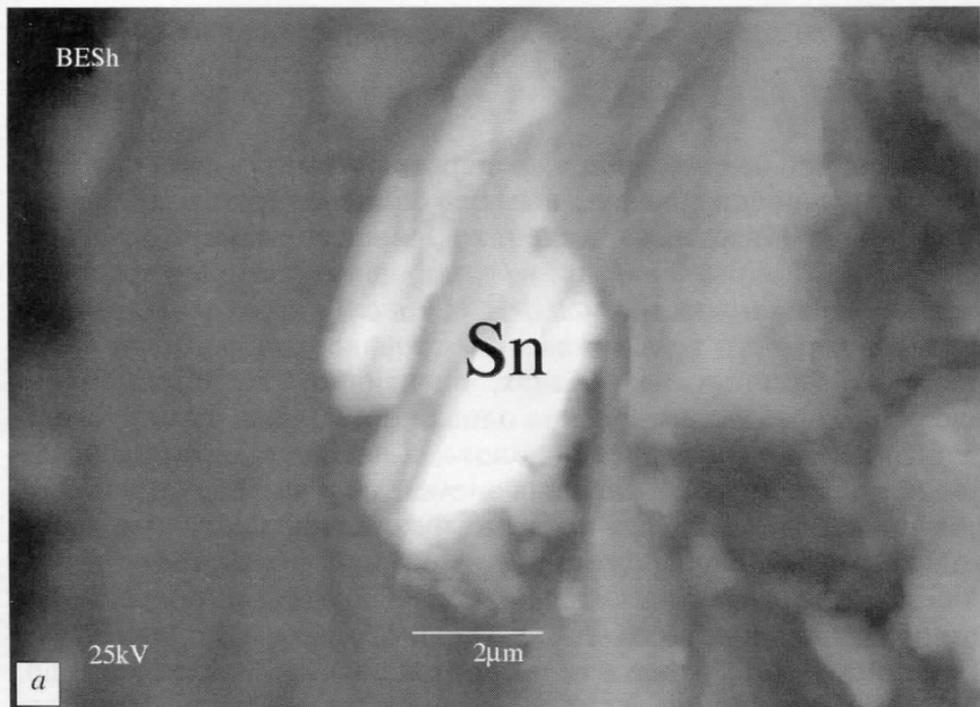


Рис. 9. “Луна-16”. Частица самородного олова, отраженные электроны (а); самородное олово с каймой из свинца и золота (б)

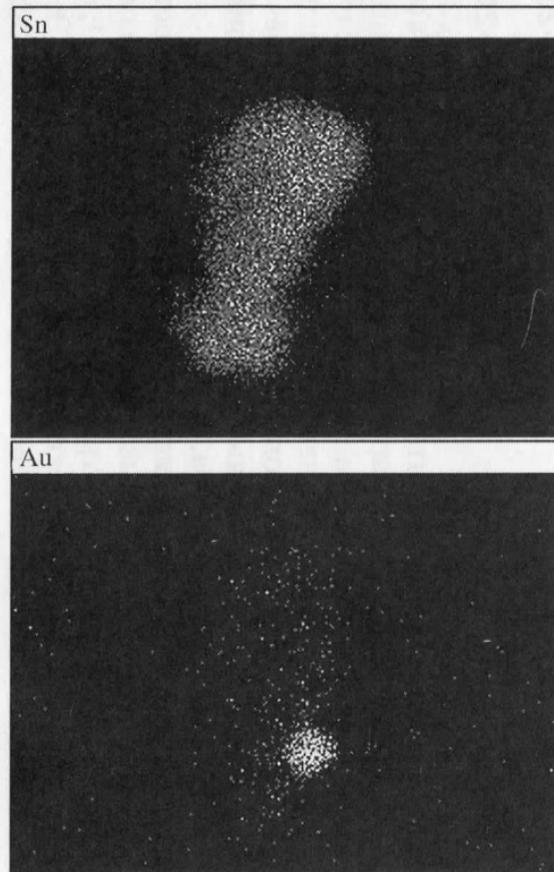
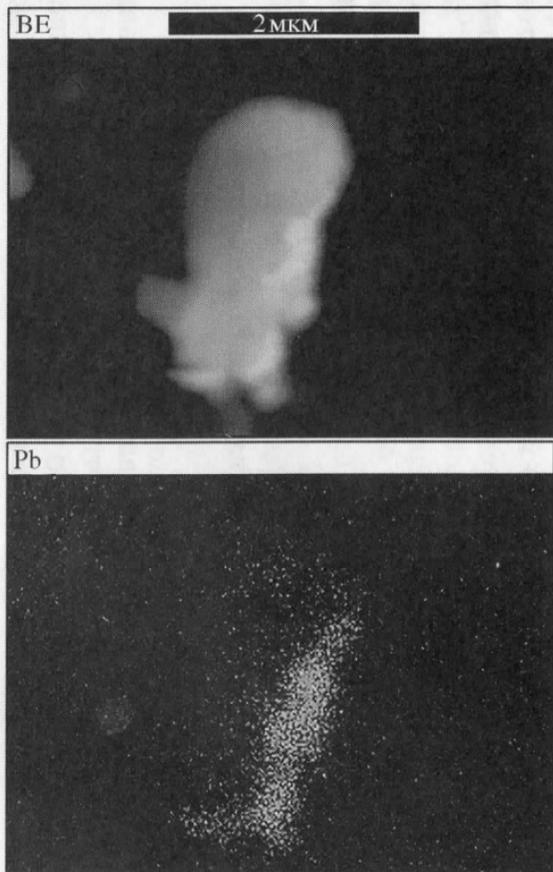


Рис. 10. “Луна-16”. Карты распределения элементов в частице олова с каймой

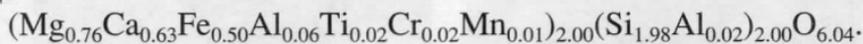
“Луна-16”

“Луна-20”

“Луна-24”

В исследованных нами фрагментах полевых шпатов и пироксенов из проб АС “Луна-24” обнаружены многочисленные минеральные включения, которые ранее были описаны в лунных образцах. Среди этих включений наиболее часто встречаются ильменит, несколько реже – титаномагнетит и самородное железо. Зафиксированы также отдельные включения хромшпинелида $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$, латуни, олова, сульфида железа FeS и др.

При изучении одного из шлифов на краю фрагмента пироксена (авгита) обнаружена изометричная частица с размерами $\sim 1 \times 0.6$ мкм. На изображении в отраженных электронах (рис. 11, а) она резко выделялась своей яркостью на фоне подложки. Это свидетельствовало о том, что в ее состав входят элементы (или элемент) со значительно большим атомным номером по сравнению с элементами, составляющими пироксен. На рентгеновском энергодисперсионном спектре наиболее интенсивным является пик Мо. Вместе с тем на этом же спектре фиксировался ряд других элементов: Mg, Si, Ca, Fe, O и др. Это связано с тем обстоятельством, что размеры исследуемой частицы меньше зоны возбуждения рентгеновского излучения и поэтому при анализе “захватывается” матрица. Для уточнения состава частицы в непосредственной близости от нее был проведен количественный анализ матрицы. В ее состав входят следующие компоненты (мас. %): $\text{SiO}_2 - 52.22$, $\text{TiO}_2 - 0.72$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 1.5$, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 0.50$, $\text{MgO} - 13.49$, $\text{FeO} - 15.77$, $\text{MnO} - 0.29$, $\text{CaO} - 15.68$. Рассчитанная по данным анализа эмпирическая формула пироксена записывается в виде



Эта формула соответствует авгиту. Полученные данные анализа позволили сделать вывод, что элементы Mg, Si, Ca, Fe, O и др. характеризуют пироксеновую матрицу, а Мо с учетом резкой разницы в контрасте является, вероятнее всего, самородным металлом.

Самородный молибден был также обнаружен в препарате АС “Луна-16” в виде изометричной частицы. Размер ее приблизительно равен 4 мкм в длину и 2 мкм в ширину (рис. 11, б). Зафиксированный от этой частицы рентгеновский энергодисперси-

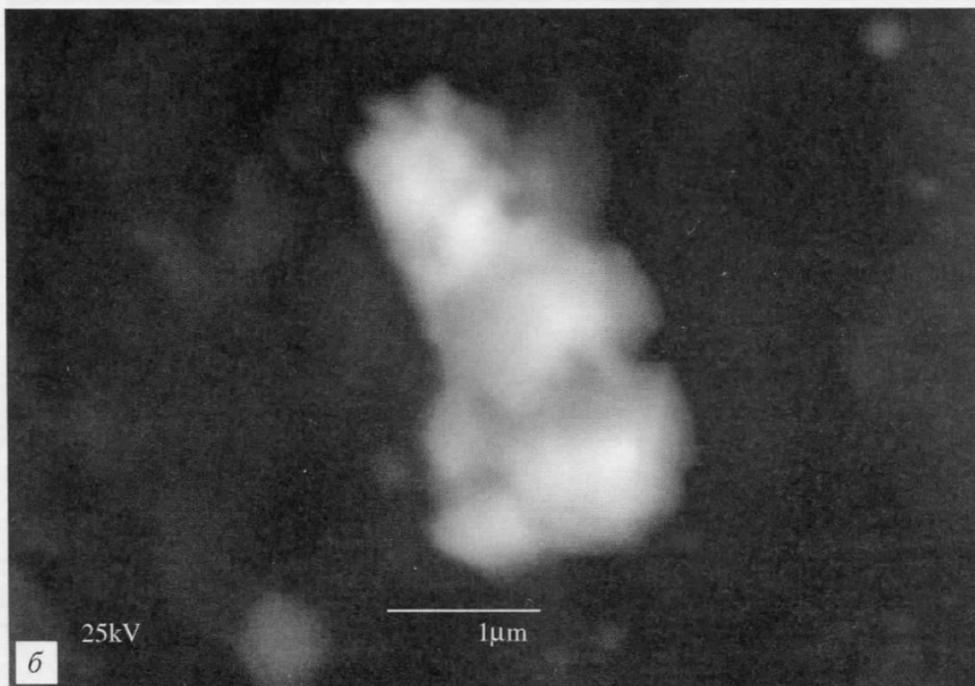
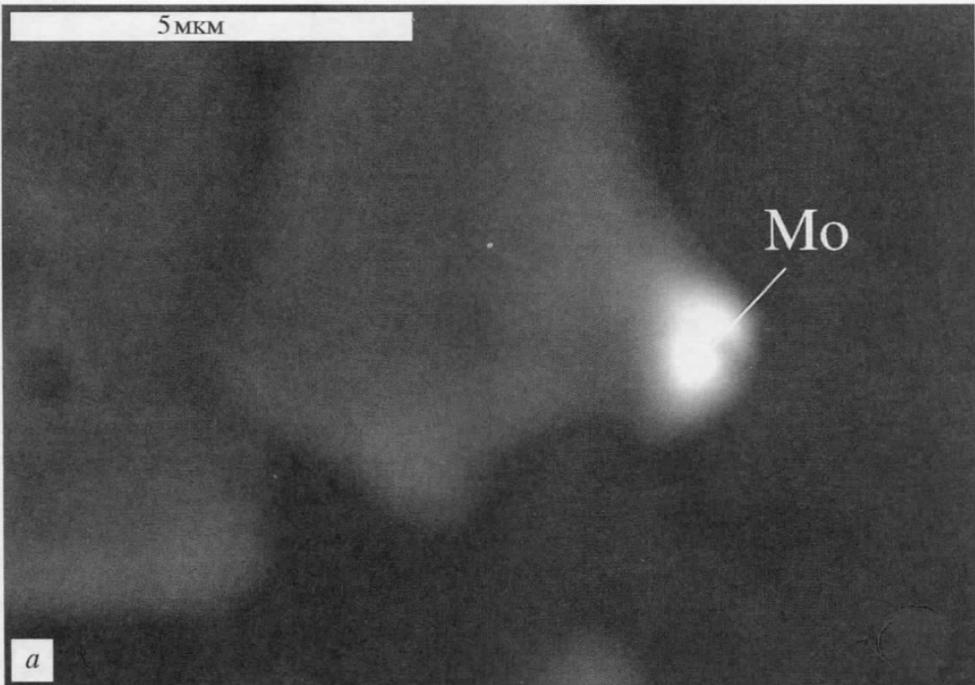


Рис. 11. “Луна-24”. Частица самородного молибдена в пироксене, отраженные электроны (а); “Луна-16”. Частица самородного молибдена на полевоом шпате, отраженные электроны (б)

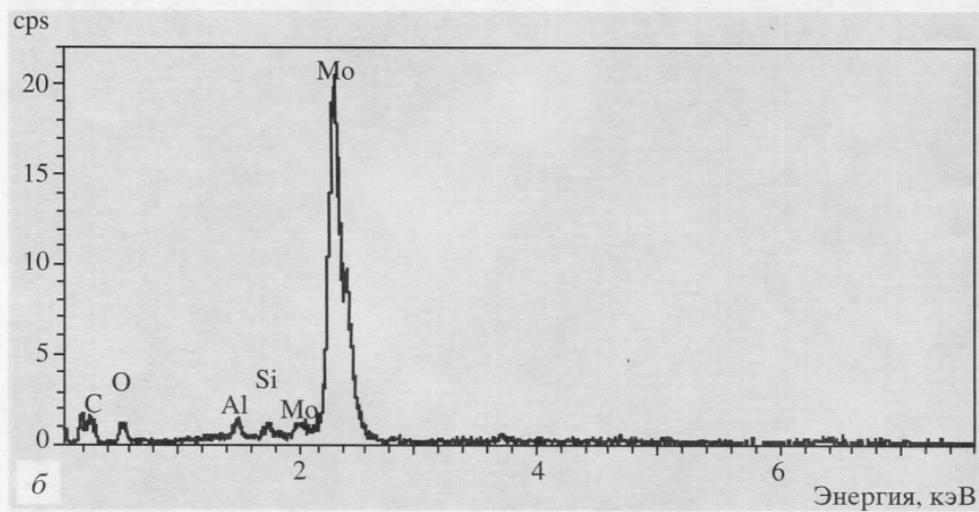
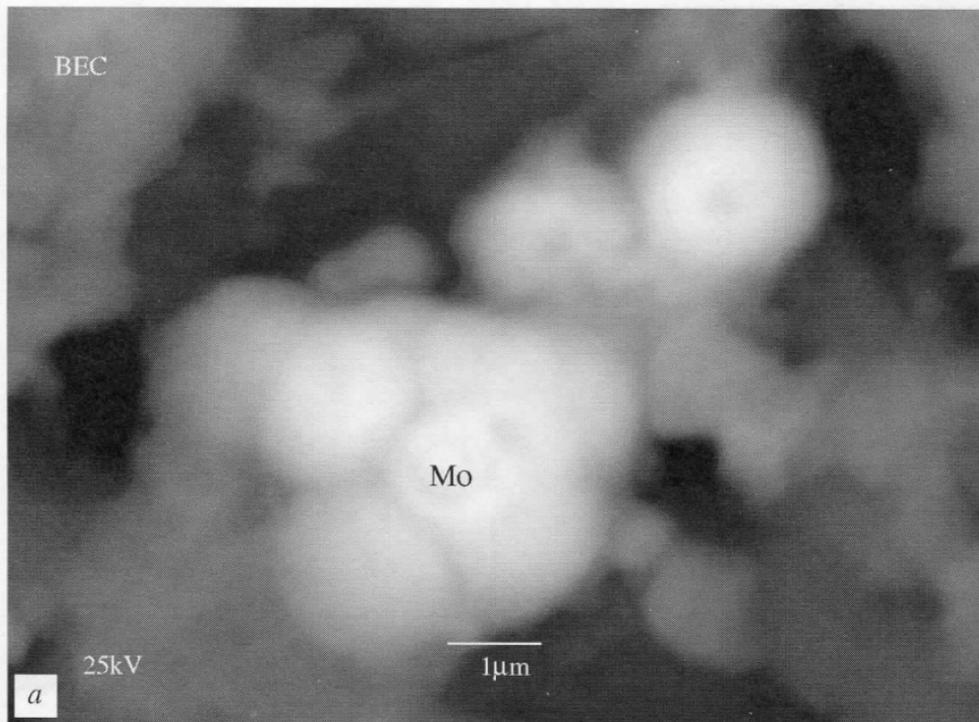


Рис. 12. “Луна-20”. Агрегат частиц самородного молибдена в полости силиката, отраженные электроны (*a*); рентгеновский спектр от этого агрегата (*б*)

онный спектр содержал интенсивный пик Mo и слабо выраженные пики O, Al, Si и Ca. Спектр, полученный в непосредственной близости с частицей молибдена, зафиксировал интенсивные пики O, Al, Si и Ca. Количественным анализом установлено, что матрицей является плагиоклаз (анортит), а молибден находится в самородном состоянии. Отсутствие кислорода, как и других элементов, в этой частице подтверждено картинами распределения Mo, O, Al, Si и Ca, полученными в их рентгеновском характеристическом излучении.

В грунте, доставленном АС “Луна-20”, самородный молибден обнаружен внутри вскрытой сколом полости в недиагностированном силикате в виде агрегата сферических образований (рис. 12, а). Благодаря удачному положению агрегата удалось осуществить количественный элементный анализ с прямым определением S и O (спектр приведен на рис. 12, б) и зарегистрировать картины распределения Mo, O и S по площади. Результаты подтверждают металлическую форму нахождения молибдена.

Таким образом, самородный молибден выявлен в пробах реголита, доставленного автоматическими станциями как из Моря Кризисов, так и из Моря Изобилия, и в пробах с материка.

На Земле самородный молибден ранее не наблюдался.

На Луне можно предполагать его образование в ходе импактных процессов. Первично-магматическое или вулканогенно-эксгалайционное происхождение самородного молибдена представляется менее вероятным в силу высокой температуры его кристаллизации и высокого сродства молибдена с серой, что приводит в таких условиях к образованию молибденита.

Однако сферические агрегаты могут, как и в случае с самородным рением, образовываться в результате самосборки наноразмерных кластеров, возникающих ранее в газовой среде при высоких температурах.

Самородный вольфрам, W

“Луна-16”

Несколько раз в препаратах из проб морского реголита, изучаемых при больших увеличениях в сканирующих электронных микроскопах, отмечались субмикронного размера частицы, в рентгеновских спектрах которых преобладал вольфрам. Относительная яркость их на фотоснимках в отраженных электронах давала повод предположить металлическую форму выделения вольфрама. Однако оставалась возможность загрязнения препарата твер-

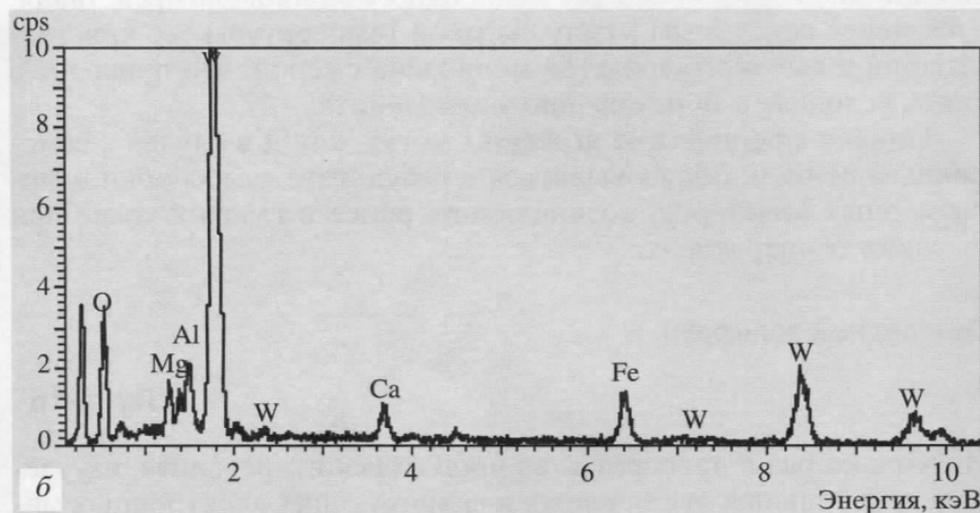
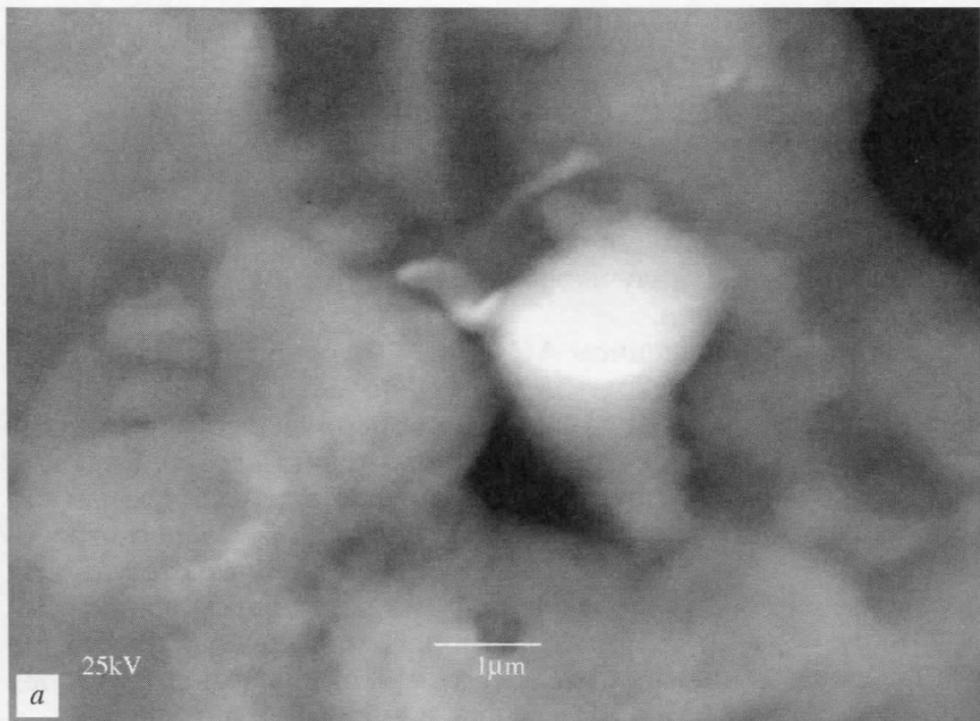


Рис. 13. “Луна-16”. Частица самородного вольфрама, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

досплавными обломками деталей бурового инструмента из карбида вольфрама, поскольку у нас нет полной уверенности, что подобные сплавы не применялись в его конструкции либо при его изготовлении. Расположение и форма найденных частиц не позволяли точно выполнить анализ на наличие углерода в этих частицах. Либо оставалась возможность поглощения легкой части рентгеновского спектра из-за формы частицы и расположения других частиц по отношению к анализируемой, либо вольфрамовая частица располагалась непосредственно на углеродном скотче-подложке и ее размеры не обеспечивали надежной идентификации источника пика углерода.

И лишь при изучении последнего на сегодняшний день препарата реголита АС “Луна-16” удалось обнаружить вольфрамовые частицы, геометрия и расположение которых позволили подтвердить отсутствие углерода в их составе. На рис. 13, а приведена фотография яркой в отраженных электронах сферической частицы на поверхности стеклянного микрошарика. Сферическая, каплеобразная ее форма и положение на поверхности шарика исключают в этом случае версию о техногенном загрязнении. В ее рентгеновском спектре (рис. 13, б) пики вольфрама существенно превалируют над пиками Mg, Al, Ca, Fe (пик Si перекрывается линией W L-серии) от стеклянного шарика; источником пика кислорода может служить также стекло, а пик углерода однозначно интерпретировать нельзя. Углерод мог флуоресцентно возбуждаться от скотча-подложки, либо входить в состав анализируемой частицы. Однако, по счастью, на краю шарика расположен ансамбль таких микронных частиц, сконцентрированных в одном месте. Это позволило получить рентгеновскую карту распределения элементов (рис. 14) и подтвердить отсутствие в найденных частицах как кислорода, так и углерода. Таким образом, к списку ранее найденных на Луне самородных металлов можно добавить и вольфрам.

На Земле. Ранее самородный вольфрам в тесной ассоциации с кубическим Y_2O_3 описывался в тяжелых концентратах из аллювиальных отложений восточного склона Урала [Новгородова и др., 1995]. Металлический вольфрам из этого проявления отличался высокой степенью чистоты – лишь в одной из двух проанализированных частиц зафиксировано содержание 0.11 % Mo. Концентрации остальных примесей (Mg, Ca, Mn, Fe, Al, Ti) не превышали первых сотых процента. В матрице самородного вольфрама обнаружены мелкие (до 50 мкм) изометричные включения самостоятельной фазы Y_2O_3 . Авторы не дают однозначной генетической интерпретации своей находки.

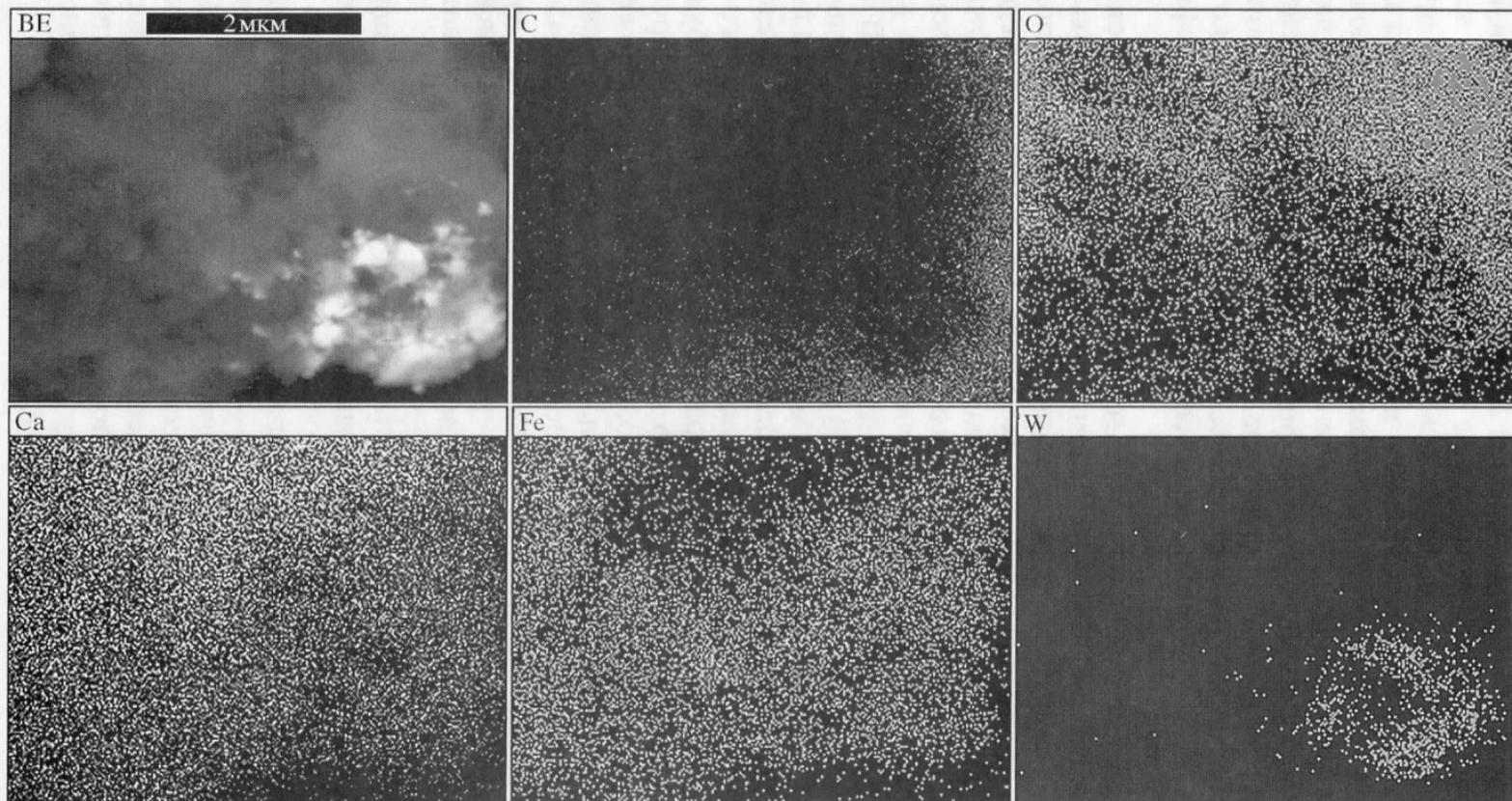


Рис. 14. “Луна-16”. Карты распределения элементов по участку стеклянного шарика с частицами самородного вольфрама. Карты Mg и Al адекватны картам Ca и Fe, карту Si получить невозможно

На Луне можно предполагать образование самородного вольфрама только в ходе импактных процессов. Это хорошо увязывается с морфологией частиц самого вольфрама и несущей его матрицы. Особенности морфологии сферических агрегатов вольфрама, как и в случаях с самородными рением и молибденом, не противоречат их образованию в результате самосборки наноразмерных кластеров, возникающих ранее в газовой среде при высоких температурах при импактных процессах.

Самородное золото, Au [Богатиков и др., 2001a]

“Луна-16”

На электронно-микроскопическом снимке представлено двумя удлиненными частицами (~1 и 1.5 мкм в длину), не имеющими определенных кристаллографических очертаний (рис. 15, а). Полученные от этих частиц рентгеновские энергодисперсионные спектры содержали интенсивные характеристические пики золота. Кроме них фиксировались значительно меньшие по интенсивности пики Si, K, Ca, Mg, Al и Fe (рис. 15, б). Пики этих же элементов наблюдались на спектрах, полученных от матрицы, в близко расположенных к частицам золота точках. Количественный анализ состава матрицы позволил установить, что микрочастицы золота включены в силикатное стекло с вростками калиевых силикатов, вероятно полевых шпатов. Анализ состава частиц золота показал отсутствие в них примесей в значимых количествах, в том числе и таких характерных для Au, как Ag и Cu. При этом содержание золота в этих частицах, определенное после вычитания матричных элементов, не ниже 99.2 мас. %.

На Земле во всех своих природных парагенезисах самородное золото содержит то или иное количество серебра и является, по сути, представителем золото-серебряных твердых растворов. В отличие от аналогичных искусственных сплавов, самородное золото характеризуется неоднородностью состава и строения. Чистое самородное золото с содержаниями Au до 100 % встречается на Земле весьма редко [Новгородова, 1994]. Именно такое высокопробное самородное золото отмечалось в рудных эксгалетах базальтов Большого Трещинного Извержения Толбачика (БТТИ) [Вукова et al., 1989]. Там оно отлагалось в среднетемпературной ассоциации совместно с безводными сульфатами и хлоридами Cu, Zn и Pb. Более низкопробное самородное золото, часто с примесью меди, неоднократно описано в магматических горных породах ультраосновного и основного состава (Кондер,

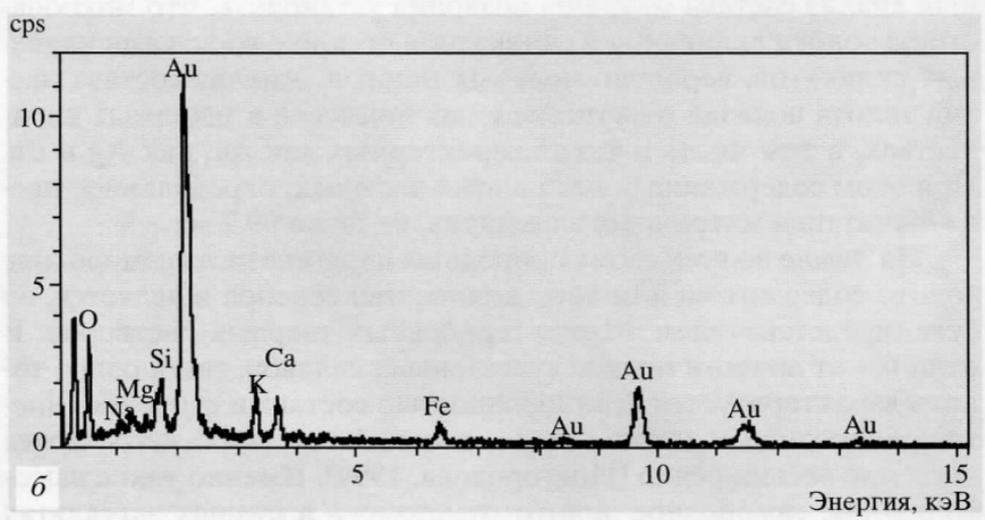
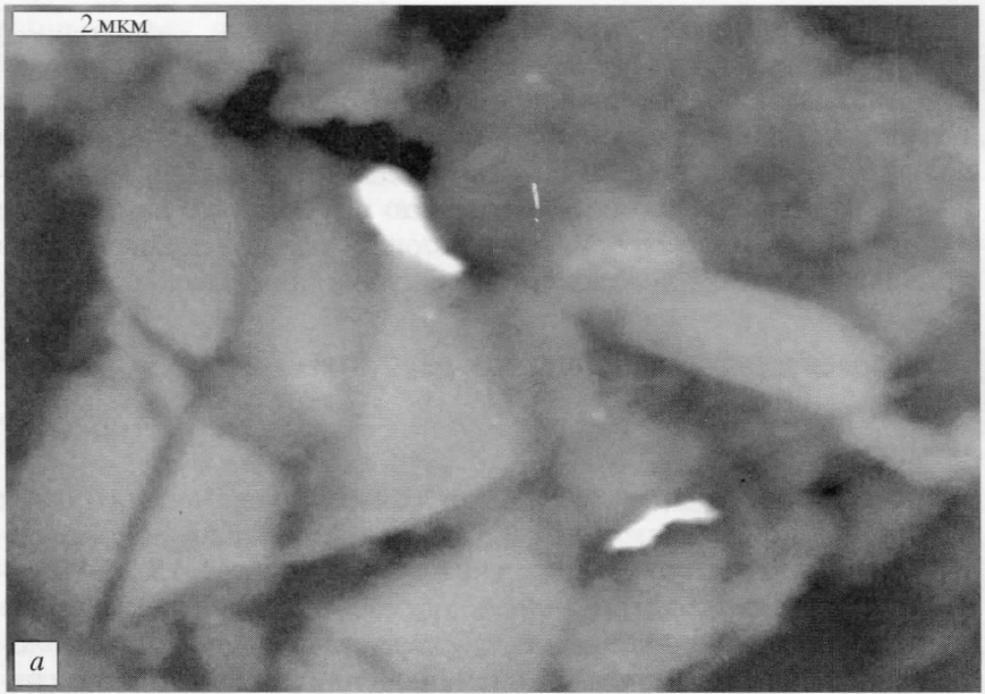


Рис. 15. “Луна-16”. Частицы высокопробного золота среди силикатов (а); рентгеновский спектр от этого агрегата (б)

Платиноносный пояс Урала, Норильск, траппы Сибирской платформы и др.).

На Луне по аналогии можно предположить, что обнаруженное нами золото имеет вулканогенно-экспалятивное происхождение.

Самородное серебро, Ag [Богатиков и др., 2004]

“Луна-16”

Лунное происхождение частички самородного серебра размером 1×2 мкм (рис. 16, а) может вызывать сомнения. Однако в аналитической лаборатории, где исследовался материал, для обеспечения стекания заряда применяется лишь графитовый клей, а серебряный клей запрещен к использованию именно во избежание загрязнения. Других источников для загрязнения препарата металлическим серебром тоже нет. Источником генерации пика Al (рис. 16, б) служит алюминиевый столик, на котором наклеен скотч с препаратом. Кроме алюминия, других элементов в составе серебра не зафиксировано.

На Земле самородное серебро обычно образуется в ходе гидротермальных и гипергенных процессов, однако в микроколичествах его отмечали и среди продуктов экспаляций современных базальтовых вулканов (например, вулкан Кудрявый, Южные Курилы).

На Луне по аналогии мы склонны считать самородное серебро из реголита продуктом экспалятивной вулканической деятельности на поверхности планеты.

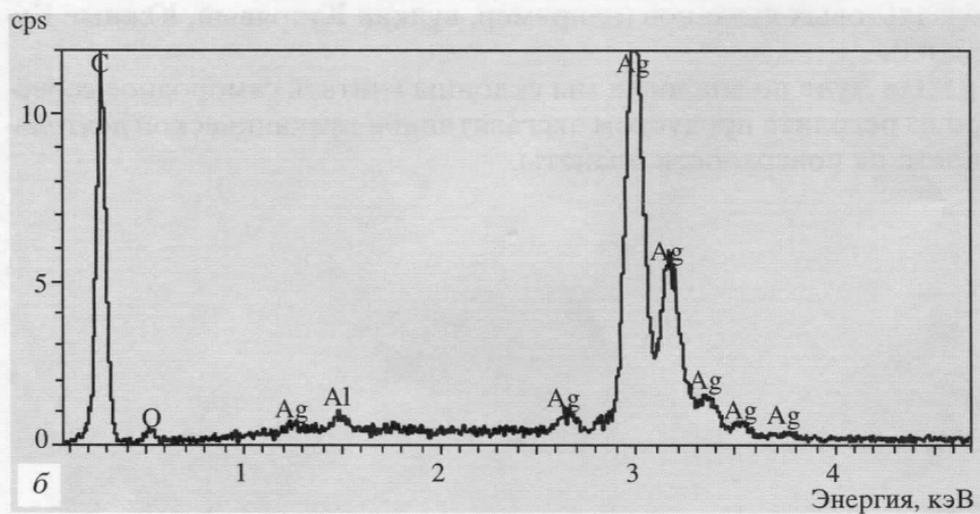
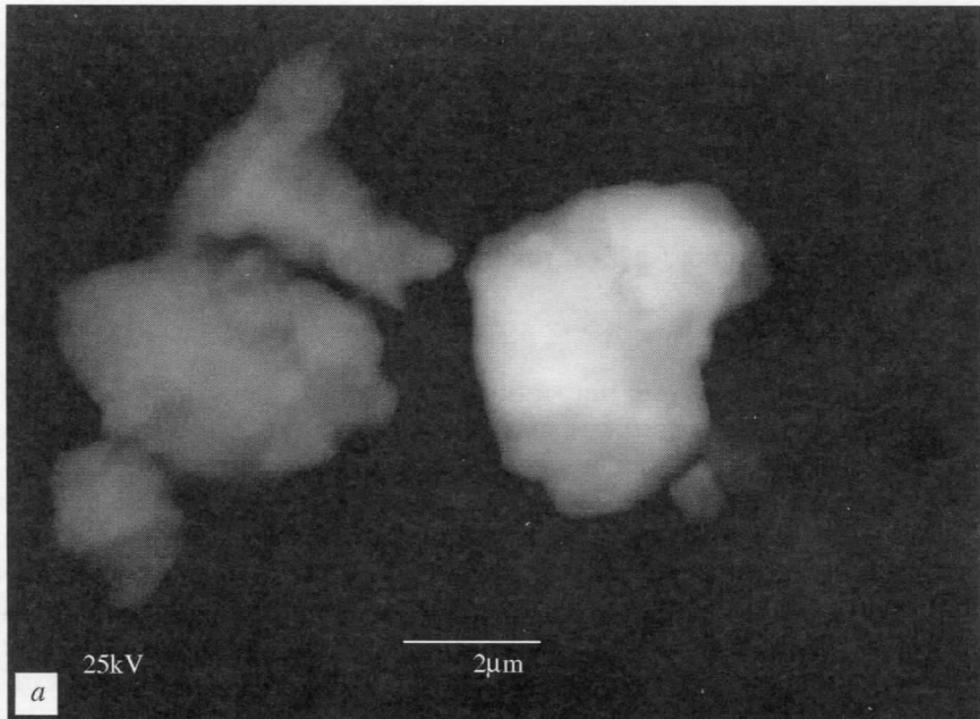


Рис. 16. “Луна-16”. Частица самородного серебра, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

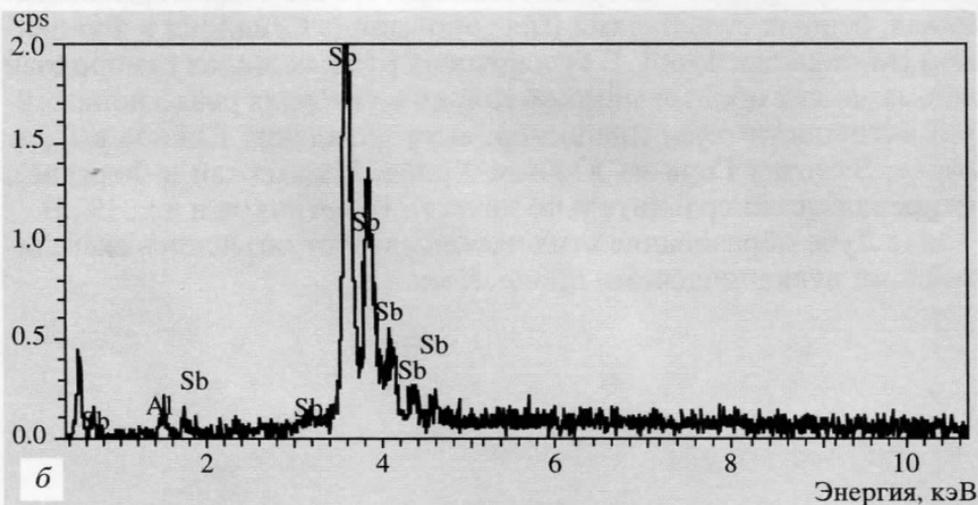
Обнаружено две частицы металлической сурьмы микронного размера. Одна тесно ассоциирована с силикатом, возможно стеклом, точный анализ состава которого получить не удалось из-за крайне неправильной его формы. Вторая частица (рис. 17, *а*) лежала на скотче независимо от других, и ее спектр (рис. 17, *б*) не содержал пиков от матрицы. Количественный анализ ее состава выявил незначительную примесь Sn (около 1 %) и Cu (0.7 %). Эти же элементы в следовых количествах фиксировались в анализе первой частицы, когда не было уверенности, в чей состав, частицы или матрицы, они входят. Но в случае второй частицы нет сомнения, что олово и медь являются примесью именно в металлической сурьме.

На Земле находки самородной сурьмы многочисленны, но встречается она за редким исключением в незначительных количествах. Более девяти объектов с сурьмяной минерализацией перечисляется только в одной статье Н.С. Бортникова с соавт. [1975]. Самородная сурьма чаще всего отмечается в низкотемпературных гидротермальных месторождениях сурьмы и ртути и значительно реже – в среднетемпературных гидротермальных жилах, бедных сульфидами (месторождение Сеняйоки в Финляндии) [Минералы, 1960]. В сульфидных рудных жилах самородная сурьма может образовываться только в условиях резко пониженной активности серы (например, месторождение Южное в Приморье, Золотая Гора на Южном Урале, Кадамджай в Фергане), что реализуется сравнительно нечасто [Бортников и др., 1975].

На Луне образование этих частиц следует объяснить эксгальтативными вулканическими процессами.

2 МКМ

a



б

Рис. 17. “Луна-16”. Частица самородной сурьмы, отраженные электроны (*a*); рентгеновский спектр от нее (*б*)

Минерал на изображении в отраженных электронах (рис. 18, *a*) представлен округлой частицей размером ~ 2.5 мкм. Она резко выделялась своей яркостью на фоне других частиц лунного грунта, состоящих в основном из обломков зерен плагиоклаза, кальцита и характеризующихся значительно меньшими средними атомными номерами. На полученном от нее энергодисперсионном спектре (рис. 18, *б*) самыми интенсивными были пики церия при полном отсутствии пиков остальных лантаноидов. Кроме того, на спектре присутствовали значительно меньшие по интенсивности пики Al, Si, Ca и O. Количественный анализ подтвердил отсутствие в частице лантаноидов, кроме церия, с пределами обнаружения порядка 1 мас.%. С целью выяснения природы зафиксированной фазы получены ее изображения в характеристическом излучении Се, O, а также Al, Si и Ca. Анализ изображений показал, что в обнаруженную частицу входит только церий и, что особенно важно, она не содержит кислорода. Следовательно, данная частица является самородным церием. Присутствующие же на спектре пики Al, Si, Ca и O принадлежат находящемуся в ассоциации с ним анортиту, попавшему в зону возбуждения рентгеновского излучения. Позже, в другом препарате этой пробы, была найдена еще одна частица самородного церия вдвое большего размера.

На Земле самородный церий не зафиксирован, но синтетическая фаза α -церия известна [Миркин, 1961].

На Луне. Природный самородный церий, по-видимому, описывается впервые. Наиболее примечательной особенностью его состава является отсутствие примесей других лантаноидов. Очевидно, здесь мы столкнулись с конечным продуктом глубоко прошедшего процесса фракционирования REE. Единственным разумным, как нам представляется, источником возникновения металлического церия в лунном реголите могут быть не до конца изученные и понятые процессы, протекающие при испарении вещества Луны во время импактных событий. Весьма возможно, что здесь же находится разгадка аномального фракционирования лантаноидов в условиях поверхности Луны, связанная с различной скоростью испарения и конденсации вещества практически в условиях открытого космоса.

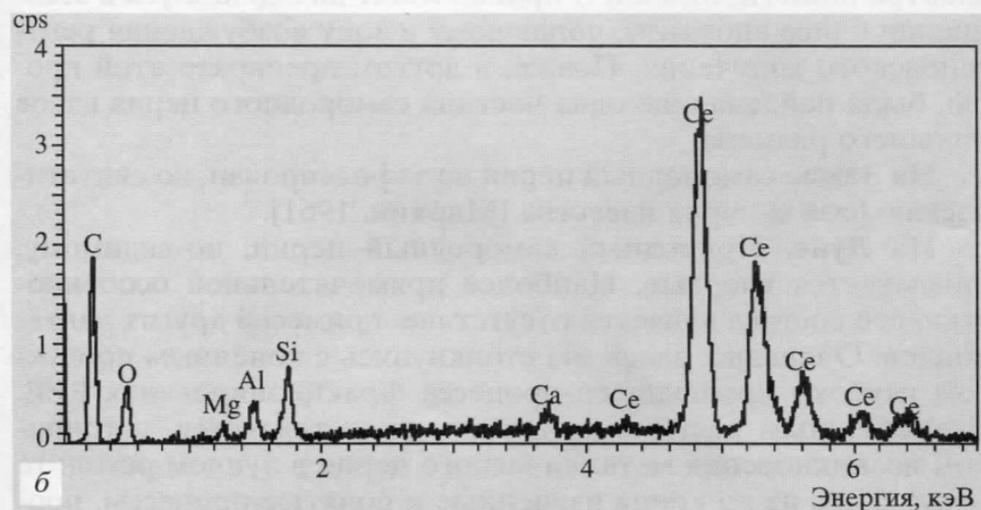
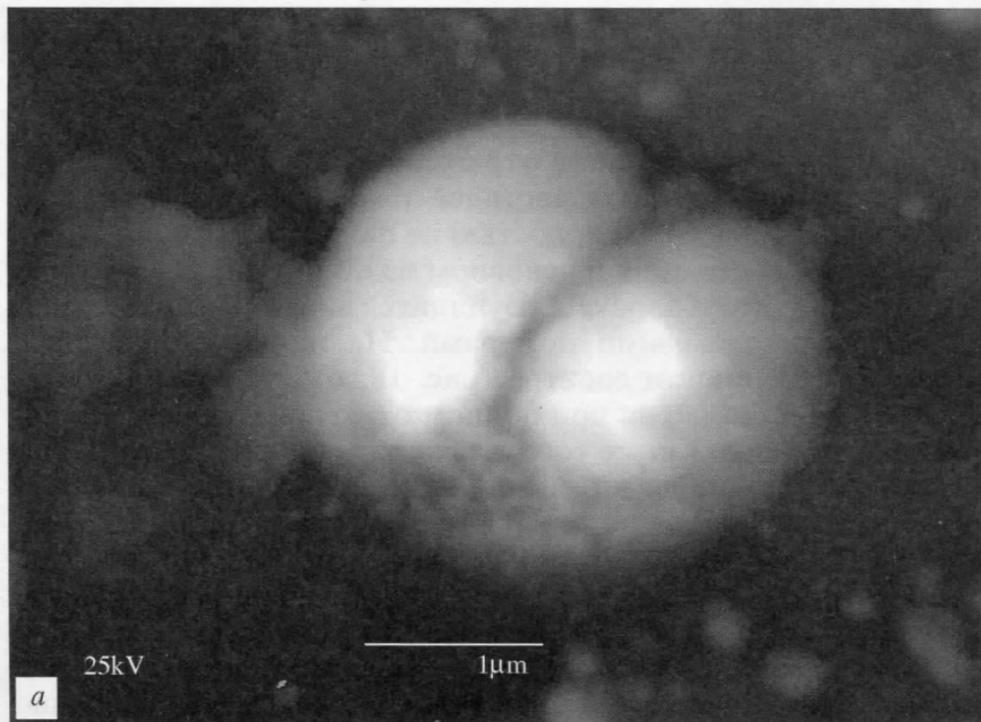
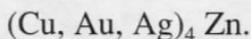


Рис. 18. “Луна-16”. Частица самородного церия, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

Зафиксированы две изометричные частицы данного минерала с размерами ~1 и 3 мкм, содержащиеся в одном из препаратов пробы реголита из Моря Изобилия. С меньшей из них получены изображение в отраженных электронах, энергодисперсионный спектр и проведен количественный анализ. Энергодисперсионный рентгеновский спектр содержал интенсивные пики Au, Ag, Cu и Zn, а также менее интенсивные – O, Al, Si, Ca, Mg, Fe, принадлежащие пироксену (авгиту). Этот факт установлен количественным анализом с участков зерен реголита, расположенных в непосредственной близости от частицы минерала. В результате расчета с учетом состава матрицы установлена формула твердого раствора: $\text{Cu}_{52}\text{Zn}_{22}\text{Au}_{16}\text{Ag}_{10}$ или



С частицы минерала размером 3 мкм (рис. 19, *а*) получены изображения в отраженных электронах, энергодисперсионный спектр (рис. 19, *б*) и картины в характеристическом излучении Au, Cu, Zn, Ag и O. Картины распределения в характеристическом излучении подтвердили вхождение в состав минерала только Au, Cu, Zn и Ag и, что особенно важно, отсутствие кислорода. Кроме того, и для этой частицы был выполнен количественный анализ, который показал примерно такое же соотношение элементов, как и в меньшей частице (табл. 1), № 1, усредненный анализ по двум частицам). Проведен количественный анализ состава матрицы и установлено, что ею является пироксен (авгит).

Состав еще двух частиц размером ~1 мкм (рис. 20, *а*) и ~2 мкм (рис. 21, *а*), обнаруженных в другом препарате этой же пробы, практически идентичен (табл. 1, №№ 2, 3). Изменение интенсивности пиков Cu и Au в легкой части спектров (рис. 20, *б* и 21, *б*) вызвано

Таблица 1

Составы Cu–Au–Zn–Ag частиц, мас. %

Частица	Элемент				Формула
	Cu	Zn	Au	Ag	
1 [2]	36.83	16.03	35.12	12.02	$(\text{Cu}_{2.6}\text{Au}_{0.8}\text{Ag}_{0.5})_{3.9}\text{Zn}_{1.1}$
2	38.76	13.42	36.29	11.53	$(\text{Cu}_{2.76}\text{Au}_{0.83}\text{Ag}_{0.48})_{4.07}\text{Zn}_{0.93}$
3	38.69	14.21	38.72	8.38	$(\text{Cu}_{2.77}\text{Au}_{0.89}\text{Ag}_{0.35})_{4.01}\text{Zn}_{0.99}$

2 МКМ

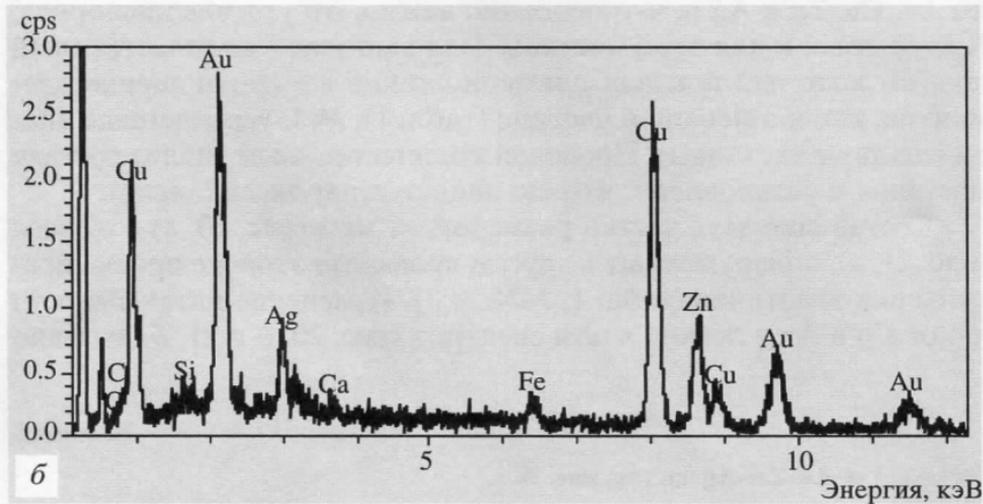


Рис. 19. “Луна-16”. Частица № 1 золото- и серебросодержащей цинкистой меди, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

1 мкм

a

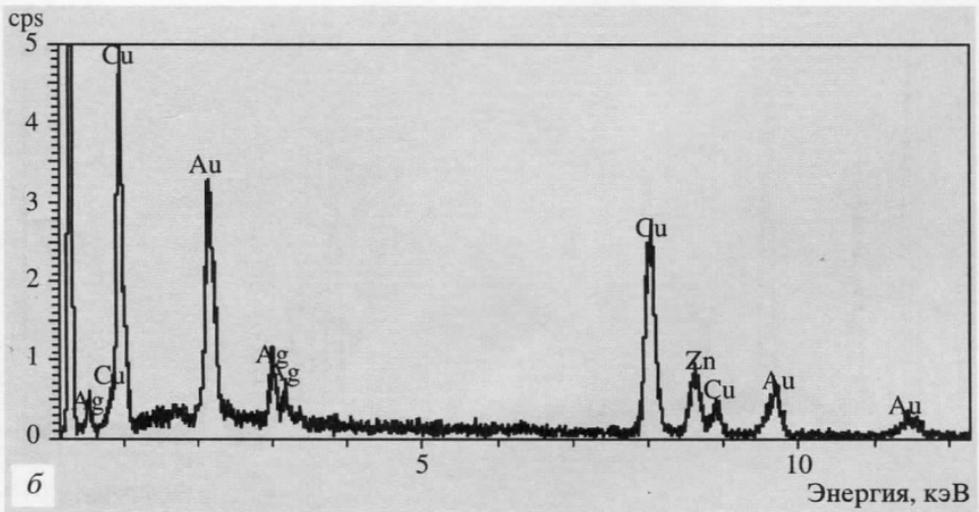


Рис. 20. “Луна-16”. Частица № 2 золото- и серебросодержащей цинкистой меди, отраженные электроны (*a*); рентгеновский спектр от нее (*б*)

2 МКМ

a

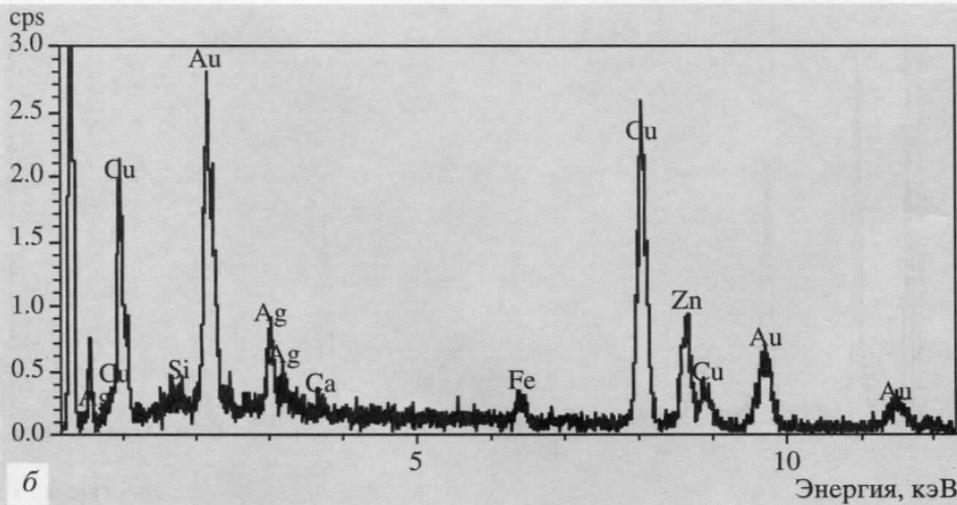
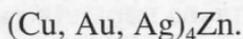


Рис. 21. “Луна-16”. Частица № 3 золото- и серебросодержащей цинкистой меди, отраженные электроны (*a*); рентгеновский спектр от нее (*б*)

неправильной формой частиц, и для количественного анализа использовались более стабильные линии Cu ($K\alpha$) и Au ($L\alpha$).

Обобщенная формула, описывающая состав и этих двух частиц этого сплава, выглядит так же:



На Земле. Самородная медь со значительной ($n-n 0$ %) примесью цинка является природным аналогом латуни. Природные медно-цинковые сплавы впервые описаны в лунном реголите [Фрондел, 1978]. Затем они были обнаружены в золото-кварцевых жилах Южного Урала и Закавказья [Новгородова и др., 1979]. Позднее такие сплавы установлены среди акцессорных минералов магматических пород основного [Панков, Олейников, 1983] и кислого состава, в цеолитизированных туфогенно-осадочных породах, в продуктах вулканических эксгаляций [Главатских, 1990]. В соответствии с минералогической номенклатурой цинкистая медь является не интерметаллидом, а разновидностью самородной меди, представляя собой твердый раствор меди и цинка [Новгородова, 1994]. Наибольшим распространением пользуется цинкистая медь состава Cu_3Zn со структурой α -латуни. При этом главными элементами-примесями в медно-цинковых сплавах являются Sn, Pb и Fe. Примеси Au в количестве 0.26–1.5 % отмечались соответственно в образцах с Южного Урала и из Армении [Новгородова, 1994]. Наряду с бинарными твердыми растворами меди и цинка в природе установлены тройные соединения, содержащие помимо Cu и Zn значительные количества Ag [Новгородова, 1983]. Диапазон изменения содержаний отдельных элементов составляет (мас. %) Cu 55.93–19.92, Ag 55.61–13.87, Zn 28.39–21.72. При всех колебаниях состава формула минерала не выходит за рамки метрики $A_3B - (Cu_{1-2.5}Ag_{0.4-1.7})_{2.8-2.9}Zn_{1.1-1.2}$. В базальтовых покровах БТТИ обнаружена ассоциация самородной меди и сплава Cu_3Zn в продуктах ранней кристаллизации базальтового расплава [Панков, Олейников, 1983].

На Луне ранее нами в грунте АС “Луна-24” были обнаружены несколько частиц цинкистой меди состава Cu_8Zn [Ашихмина и др., 1981], а американскими исследователями в породах, доставленных “Аполлон-11”, в сростании с троилитом и полевым шпатом были отмечены самородная медь и медно-цинковый интерметаллид – чжанхенит $CuZn$ [Gay et al., 1970].

Обнаруженный нами Cu–Zn–Au–Ag сплав близок к метрике земных соединений, однако заметно обогащен золотом и обеднен цинком – $[Cu_{2.5}(Au, Ag)_{1.5}]_4Zn$. Тесная ассоциация обнаруженного

нами Cu–Zn–Au–Ag сплава с авгитом позволяет предположить его первично магматическое происхождение.

Находка новых частиц подобного сплава демонстрирует поразительную устойчивость его химического состава. Как и ранее, мы считаем происхождение частиц данного сплава первично магматическим. Они образовались на раннемагматической стадии формирования лунных базальтов и затем были вынесены на поверхность в результате вулканических или импактных событий.

Сплав Fe_3Sn [Богатиков и др., 2001a]

“Луна-24”

Изометричные частицы размером от 0.7 до 30 мкм, содержащие железо и олово, несколько раз встречались на сколах фрагментов плагиоклаза. На изображении в отраженных электронах они выделялись своей яркостью на фоне полевого шпата. Это, как и в случае самородного молибдена, свидетельствовало о том, что данные частицы сложены элементами с бóльшим суммарным атомным номером по сравнению с матрицей. Количественно установить их состав из-за неровной поверхности матрицы не удалось.

Состав одного из выделений железа и олова удалось установить лишь в результате обнаружения его в свободном состоянии непосредственно на скотче-подложке (рис. 22, а). Размер частицы был около 30 мкм, что заведомо превышает размеры зоны возбуждения рентгеновского излучения. Количественный анализ рентгеновского спектра (рис. 22, б) показал, что соотношение Fe/Sn близко к трем и, следовательно, формулу минерала приблизительно можно записать как Fe_3Sn .

Кроме того, для данной частицы получены изображения в характеристическом излучении O, Sn и Fe. Из рисунка видно, что частица содержит Fe и Sn, но не содержит кислород, т.е. является бескислородным соединением, представляющим собой твердый раствор железа и олова с формулой Fe_3Sn . Упоминаний о природных твердых растворах железа и олова мы в литературе не обнаружили. Единственным минералом, в структуру которого входят Fe и Sn, является соросит, имеющий формулу $(Cu, Fe)(Sn, Sb)$ [New mineral reviews, 1995]. Вместе с тем известно несколько искусственных соединений железа и олова [Миркин, 1961]: $FeSn$, $FeSn_2$, Fe_3Sn . Одному из них и отвечает установленная нами фаза.

Следует отметить, что ранее [Фрондел, 1978] в лунном грунте, доставленном на Землю станцией “Апполлон” (проба 100084),

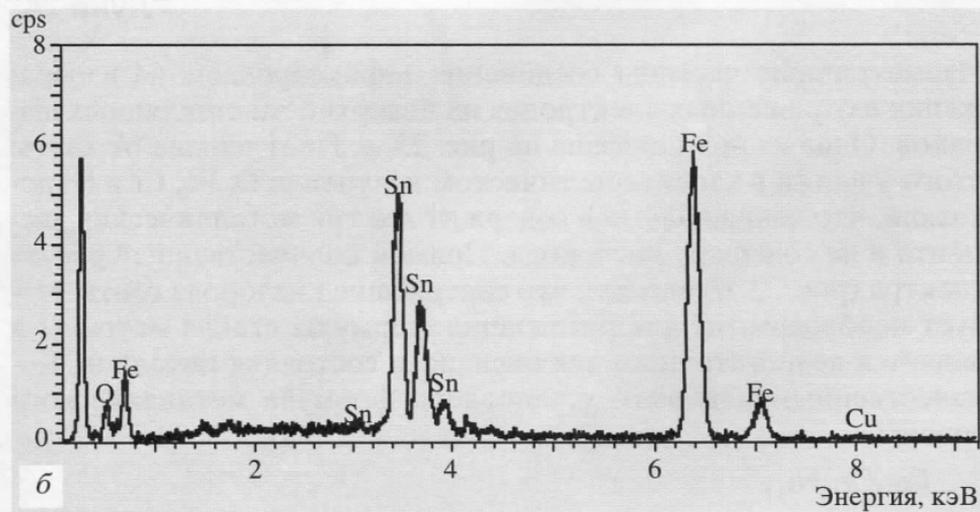
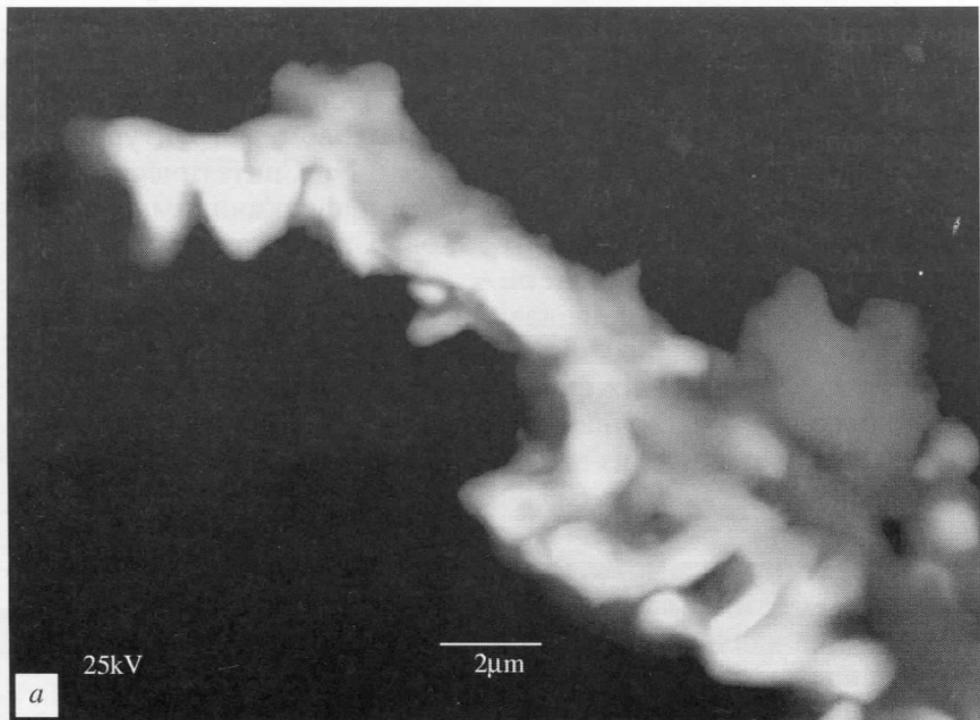


Рис. 22. “Луна-24”. Частица сплава Fe–Sn, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

обнаружено включение, содержащее олово с небольшой примесью Fe и Ni (1 %). Рентгенограмма данного соединения совпадает с таковой для β -Sn. Другими словами, включение, описанное в [Фрондел, 1978], является самородным оловом, в структуру которого входит небольшое количество Fe и Ni. Синтетическая фаза Fe_3Sn [Миркин, 1961] характеризуется дифракционными картинками, резко отличающимися от таковых как у самородного олова, так и у самородного железа.

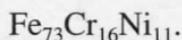
На Земле отсутствие сплавов и твердых растворов железа и олова среди природных образований, возможно, связано с тем обстоятельством, что их формирование затруднено из-за недостаточности полного выполнения условий формирования таких соединений, в частности из-за относительно больших (~19 %) различий атомных радиусов (Fe – 1.26; Sn – 1.56) [Богатиков и др., 1979].

На Луне, по-видимому, их синтез осуществляется в других (по сравнению с земными) условиях (температура, давление и др.). В лунных условиях формирование твердых растворов железа и олова, видимо, облегчено и может осуществляться.

Сплав железа, хрома и никеля, $\text{Fe}_{73}\text{Cr}_{16}\text{Ni}_{11}$ [Богатиков и др., 2001]

“Луна-24”

Изометричные частицы соединения зафиксированы на изображении в отраженных электронах на поверхности стеклянных шариков. Одна из них показана на рис. 23, а. Полученные от карты этого участка в характеристическом излучении O, Fe, Cr и Ni показали, что данная частица содержит все три металлических элемента и не содержит кислорода. Прямой количественный расчет спектра (рис. 23, б) выявил, что содержание кислорода соответствует необходимому для реализации формулы стекла матрицы и является недостаточным для оксидного состояния металлов. Количественным анализом установлена формула металлического сплава:



На Земле фаз с таким составом не зафиксировано. При этом загрязнение техногенным материалом крайне маловероятно, поскольку в справочниках отечественных сталей нет сплава, даже близкого по составу к обнаруженной частице.

На Луне выделения самородных элементов и сплавов по большей части встречаются в парагенезисах, отвечающих по со-

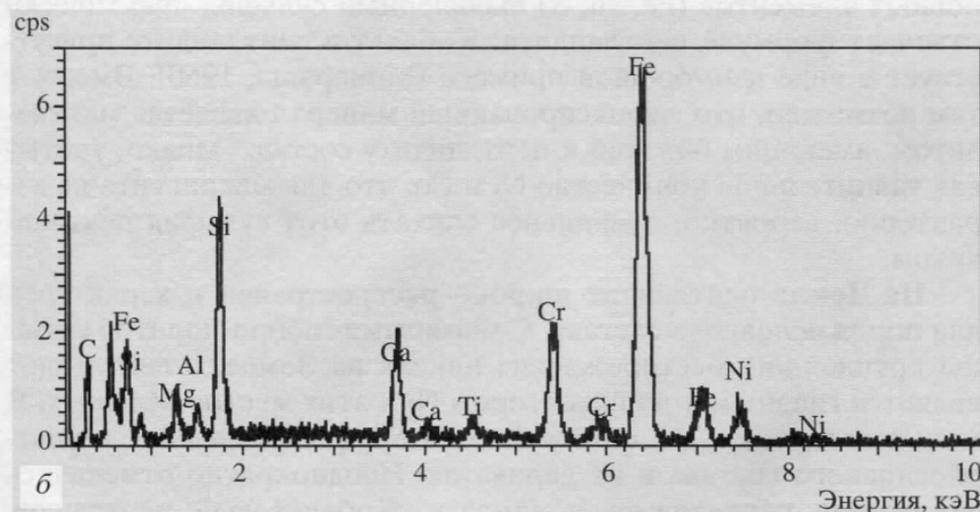
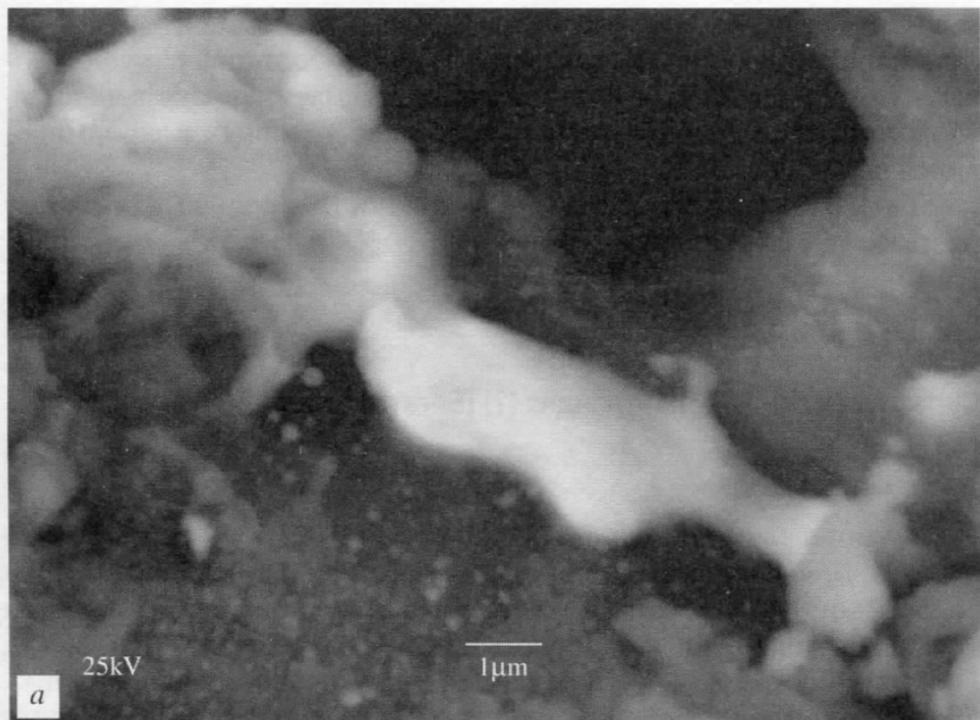


Рис. 23. “Луна-24”. Частица сплава Fe–Cr–Ni на стекле, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

ставу собственно магматическим образованиям. По-видимому, они характеризуют восстановительную обстановку, существовавшую при кристаллизации лунного магматического вещества. Можно предполагать, что при подобных условиях и сформировался сплав $Fe_{73}Cr_{16}Ni_{11}$.

Также нельзя исключить возможность внелунного, метеоритного происхождения этих частиц.

2.2. Сульфиды

Сульфид Fe, Ni и Co, пентландит (?) [Богатиков и др., 2001]

“Луна-24”

Включения этого сульфида с размерами от 3 до 10 мкм (рис. 24, а) выявлены в полированном шлифе пироксена. Энергодисперсионный спектр, полученный от одного из включений сульфида, содержал в основном пики S, Fe, Ni и Co (рис. 24, б). Геометрические особенности препарата позволили выполнить лишь полуколичественный анализ состава сульфида. По его данным установлено соотношение $(Fe, Ni, Co)/S \approx 1/1$. Исходя из этого соотношения между металлами и серой и по содержанию основных элементов (Fe, Ni, S) выявленный сульфид практически отвечает формуле пентландита. Кобальт в пентландите присутствует в виде изоморфной примеси [Минералы, 1960]. Вместе с тем возможно, что зафиксированный минерал является макинавитом, имеющим близкий к пентландиту состав. Однако, учитывая значительное количество Ni и Co, что для макинавита не характерно, вероятно, правильнее считать этот сульфид пентландитом.

На Земле пентландит широко распространен и характерен для пород основного состава. С массивами габбро-норитов связаны крупнейшие месторождения никеля на Земле, и пентландит является главным концентратором Ni в этих месторождениях. В меньших количествах он отмечается в породах среднего и ультраосновного состава и их дериватах. Неоднократно отмечались включения пентландита в алмазах. Кобальтовый пентландит был встречен в карбонатитах, связанных с щелочно-ультраосновными массивами, и в некоторых золоторудных месторождениях.

На Луне находка пентландита закономерна, поскольку подавляющая часть пробы реголита представлена фрагментами базальтоидов. Очевидно, что данное зерно пентландита является

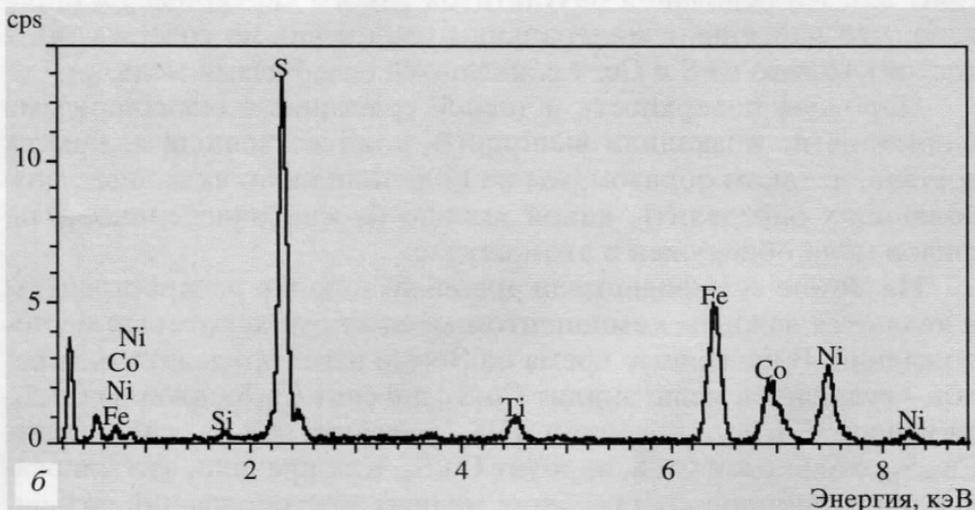
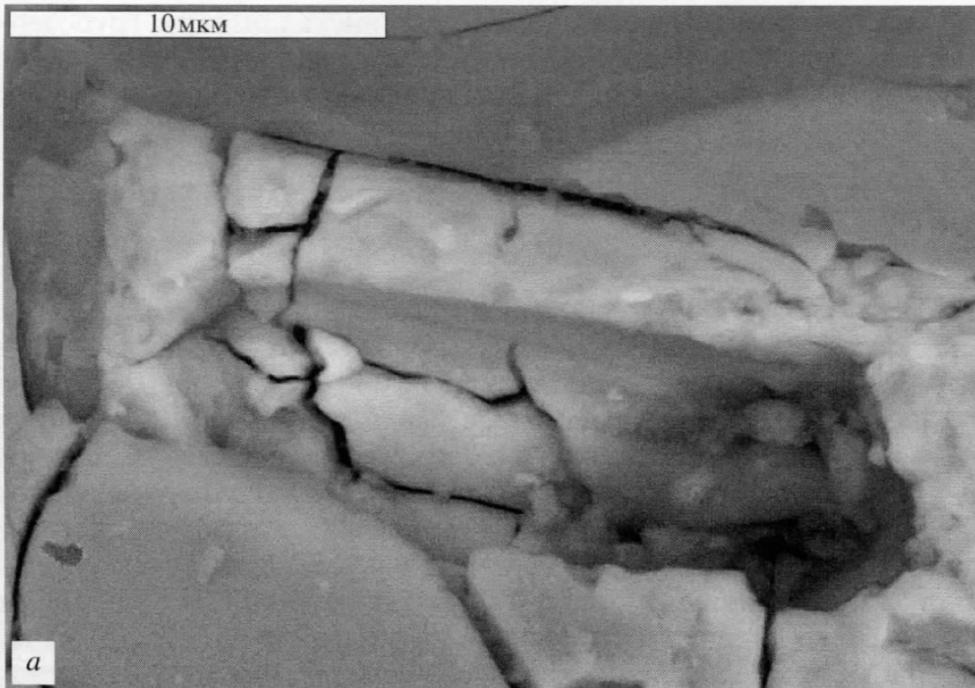


Рис. 24. “Луна-24”. Зерно пентландита (с отпечатком от выпавшего кристалла) в рутиле, отраженные электроны (*a*); рентгеновский спектр от него (*b*)

продуктом позднемагматической раскристаллизации грубозернистого базальта. В обобщении Дж. Фрондел [1978] пентландит упомянут как диагностированный предположительно.

Сульфид меди

“Луна-20”

На поверхности крупной частицы самородного алюминия из пробы, доставленной на Землю АС “Луна-20”, при ее просмотре в отраженных электронах, обнаружены два выделения микронного размера, резко отличающиеся своей яркостью. Дальнейшее изучение участка поверхности с этими выделениями с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра показало, что среди оксихлоридов алюминия находятся частицы сульфида меди. Полученные от них рентгеновские спектры содержали интенсивные пики S и Cu, а также пики O, Cl и Al меньшей интенсивности. Первоначально возникло предположение, что найденные выделения являются сульфатами меди. Для уточнения этой гипотезы с участка алюминиевой частицы с изучаемыми выделениями были получены карты распределения O, Al, S, Cl и Cu в рентгеновском характеристическом их излучении (рис. 25). На основании результатов такого картирования стало ясно, что найденные минеральные выделения не содержат O, а состоят только из S и Cu, т.е. являются сульфидами меди.

Неровная поверхность и тесное срастание с оксихлоридами алюминия не позволили выполнить количественный анализ их состава, и, таким образом, мы не получили никаких данных, позволяющих определить, какой именно из многочисленных сульфидов меди обнаружен в этом случае.

На Земле сульфиды меди довольно широко распространены и являются важным компонентом медных руд некоторых месторождений. В настоящее время на Земле известно девять минералов – сульфидов меди: анилит Cu_7S_4 , дигенит Cu_9S_5 , джирит Cu_8S_5 , джурлеит $\text{Cu}_{31}\text{S}_{16}$, ковеллин CuS , роксбит Cu_9S_5 , спионкопит $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$, халькозин Cu_2S , яроуит Cu_9S_8 . Как правило, это минералы зон вторичного обогащения медных месторождений различного генезиса. Тем не менее они встречаются и в магматогенных месторождениях. Так, первичный халькозин известен в норильских рудах, связанных интрузиями габбро-норитов, дигенит встречен в щелочных породах Мурунского массива и т.д.

На Луне образование сульфида меди халькозинового ряда (с $\text{Cu}:\text{S}$, близким 2:1) весьма вероятно, хотя Дж. Фрондел [1978] от-

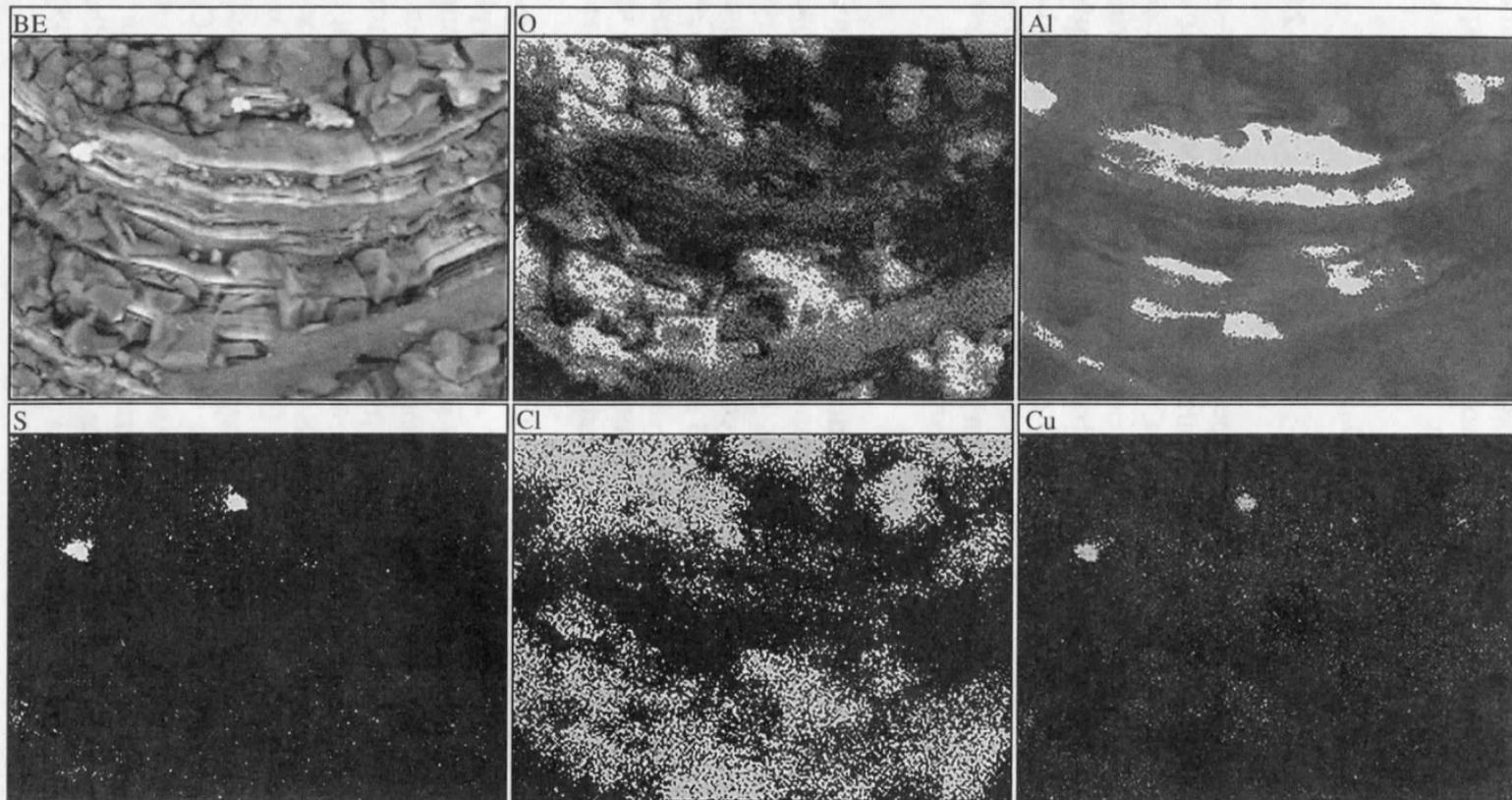


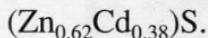
Рис. 25. “Луна-20”. Карты распределения элементов в частице самородного алюминия, покрытого корочкой гидрооксихлорида алюминия с включением двух частиц сульфида меди

носит его к сомнительным для Луны минералам наряду с молибденитом. Он может быть продуктом позднемагматической кристаллизации лунных базальтоидов.

Вюртцит (?), $(\text{Zn,Cd})\text{S}$ [Богатиков и др., 2001-2]

“Луна-24”

При просмотре суспензионного препарата в сканирующем электронном микроскопе в режиме контраста по среднему атомному номеру (отраженные электроны, СОМРО) среди нескольких сотен частиц силикатного состава обнаружена округлая частица размером ~ 4 мкм (рис. 26, а). Зафиксированный от нее энергодисперсионный спектр (рис. 26, б) содержал пики С, S, Zn и Cd. При этом наличие пика С объясняется флуоресцентным возбуждением углерода подложки. Количественный анализ позволил привести формулу данного минерала в виде



Из формулы следует, что выявленная минеральная частица является кадмийсодержащим сульфидом, а именно кадмийсодержащим сфалеритом или вюртцитом. Однако, согласно литературным данным [Годовиков, 1975], в составе сфалерита содержание примесного Cd не превышает 2 – 5 мас. %. В то же время в составах отдельных образцов вюртцита зафиксировано содержание Cd до 50 %. На основании этих данных можно предположить, что скорее всего установленный сульфид цинка и кадмия является кадмийсодержащим вюртцитом.

На Земле. В.Л. Таусон и Л.В. Чернышов методом гидротермального безградиентного синтеза при температурах 600–2500 °С и давлении 1000 атм изучили фазовые отношения в системах $\text{ZnS}-\text{CdS}$ [Таусон, Чернышов, 1977]. Ими сделан вывод о том, что в условиях природного гидротермального процесса вюртцит может образовываться как термодинамически стабильная фаза системы $\text{ZnS}-\text{CdS}$, но при этом он должен содержать более 20–25 мол. % CdS . Отмечается также, что вхождение кадмия в природный сульфид цинка может обуславливать стабильное образование твердых растворов $\text{ZnS}-\text{CdS}$ со структурой вюртцита в широком интервале “гидротермальных” температур. Следует отметить, что в литературе описаны вюртцит-гринокитовые серии твердых растворов [Hurlbut, 1957] с атомным соотношением $\text{Cd}/\text{Zn} = 41.5/58.4; 54.2/45.8; 57.2/42.4$.

2 мкм

a

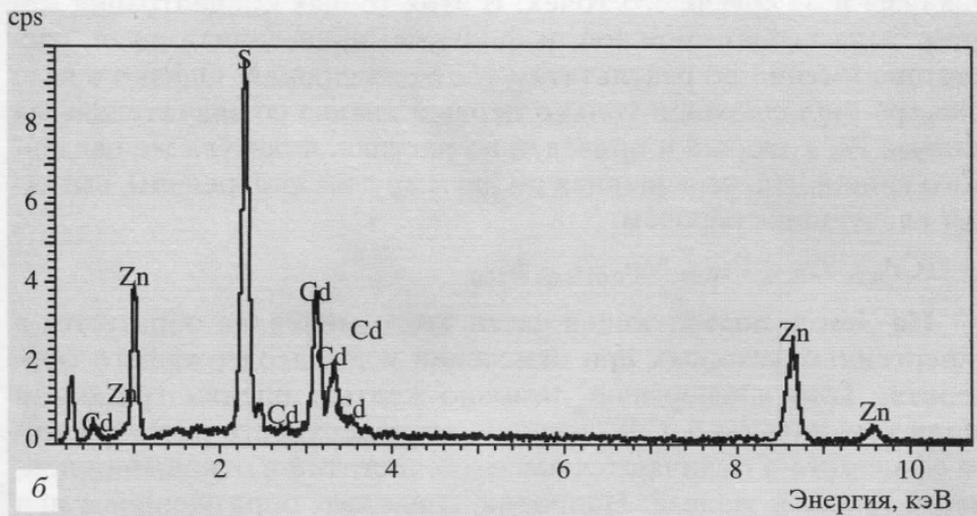


Рис. 26. “Луна-24”. Сульфид цинка и кадмия, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от него (б)

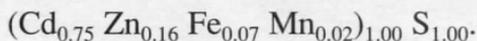
Л.О. Магазиной с соавт. [1996] был изучен кадмийсодержащий вюртцит из эндогенных флюидов фумарольного поля вулкана Кудрявый (о. Итуруп) с содержанием кадмия до 22.5 %. По их мнению, условия формирования этого вюртцита сопоставимы с условиями лабораторного синтеза, происходившего при температурах ~700 °С.

На Луне формирование обнаруженного нами кадмийсодержащего вюртцита также осуществлялось при эндогенных процессах.

Гринокит, CdS (?) [Богатиков и др., 2004]

“Луна-16”

Крупный, около 40 мкм, кристалл гринокита (рис. 27, а) обнаружен в одной из проб реголита из Моря Изобилия. Ранее, в пробе из Моря Кризисов [Богатиков и др., 2001-2], был найден кадмийсодержащий вюртцит. Но гринокит обнаружен впервые. К сожалению, спектр, приведенный на рис. 27, б, не характерен для этого кристалла, так как в зону анализа попали микрочастицы самородного железа, находящиеся в трещинках на его сколе. Благодаря большому размеру кристалла выполнены количественные анализы и из других его точек. В этих точках концентрация железа была незначительной, и формула, приведенная ниже, рассчитана именно по результатам таких измерений. Однако в виде спектра был сохранен только первый анализ со значительными пиками Fe, который и приведен на рисунке. Формула же найденного гринокита, усредненная по двум другим измерениям, выглядит следующим образом:



На Земле подавляющая часть этого минерала образуется в гипергенных условиях при окислении кадмийсодержащего сфалерита. Тонкодисперсные лимонно-желтые пленки гринокита и/или хоулиита (куб. CdS) оседают на поверхности растворимого сфалерита и отличаются высокой чистотой в отношении примесей цинка и железа. Напротив, гринокит, образующийся при высоких температурах из вулканических газов, характеризуется темной окраской, повышенными содержаниями Fe, In и особенно Zn, вплоть до образования непрерывного перехода к вюртциту (гекс. ZnS) [Магазина и др., 1996]. Цинкистый гринокит, встреченный в реголите из Моря Изобилия, так же как и кадмийсодержащий вюртцит, найденный в пробе из Моря Кризисов [Богатиков

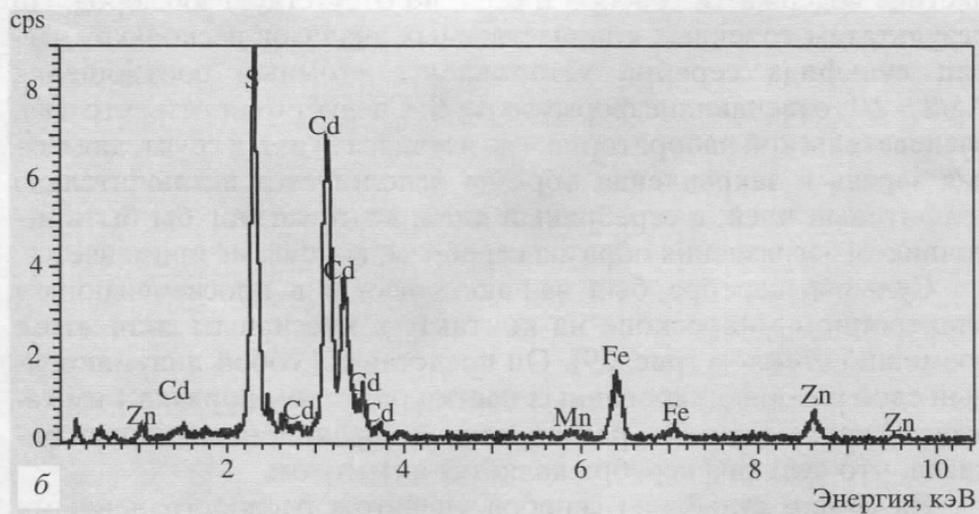
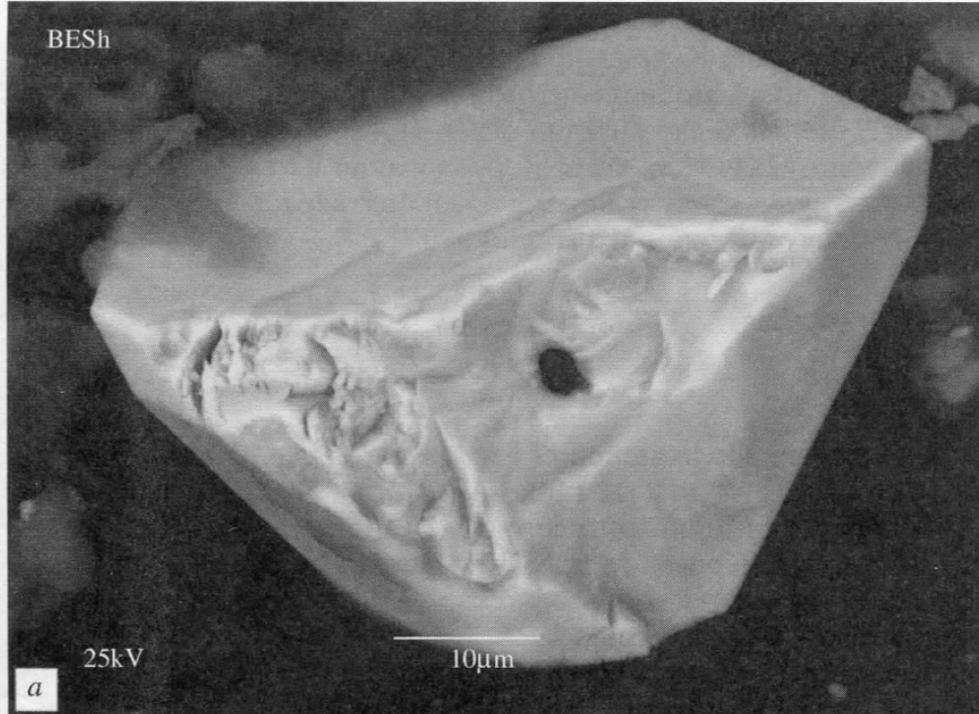


Рис. 27. “Луна-16”. Частица гринокита, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

и др., ДАН, 2001-2], весьма напоминает минерализацию рудных фумарол вулкана Кудрявый, где оба минерала часто встречаются в ассоциации с молибденитом и рениитом.

На Луне. Находка хорошо ограненного кристалла гринокита однозначно указывает на его образование из газовой фазы как продукта лунного вулканизма. Это подтверждается и химическим составом изученного гринокита.

Сульфид серебра, Ag_2S [Богатиков и др., 2001]

“Луна-24”

Обнаружен в виде включений изометричных или угловатых частиц размером от 1 до 9 мкм (иногда их агрегатов) в полево шпате из реголита Моря Кризисов. В частности, агрегат, состоящий из частиц с размерами от 1 до 3 мкм, показан на рис. 28, а. Энергодисперсионный спектр, зафиксированный от этого агрегата, содержал пики Ag и S (рис. 28, б).

С частицы сульфида серебра, обнаруженной в другой части того же фрагмента полевого шпата, получены изображения в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении различных элементов: O, S и Ag. Эти картины показали, что в частице содержатся серебро и сера, но отсутствует кислород. По результатам точечных количественных анализов нескольких частиц сульфида серебра установлены атомные соотношения $Ag/S \approx 2/1$, отвечающие формуле Ag_2S . Следует отметить, что в исследовательской лаборатории, где изучался лунный грунт, для снятия заряда и закрепления образца используется исключительно графитовый клей, а серебряный клей, который мог бы быть источником загрязнения образца серебром, вообще не применяется.

Сульфид серебра был зафиксирован и в просвечивающем электронном микроскопе на контакте с массивным силикатом, возможно стеклом (рис. 29). Он представлял собой полумикронный слой разориентированных частиц размером порядка 1 нм каждая. Анализ состава и расчет микродифракционных картин показал, что сульфид серебра является акантитом.

На Земле сульфиды серебра являются распространенными компонентами руд как собственно серебряных, так и полиметаллических серебросодержащих гидротермальных месторождений.

На Луне находка сульфида серебра вполне объяснима. Для формирования сульфидов требуется участие летучих серосодержащих компонентов, которые были установлены в лунном грунте ранее [Богатиков и др., 1979]. В этой работе показано, что среди ре-

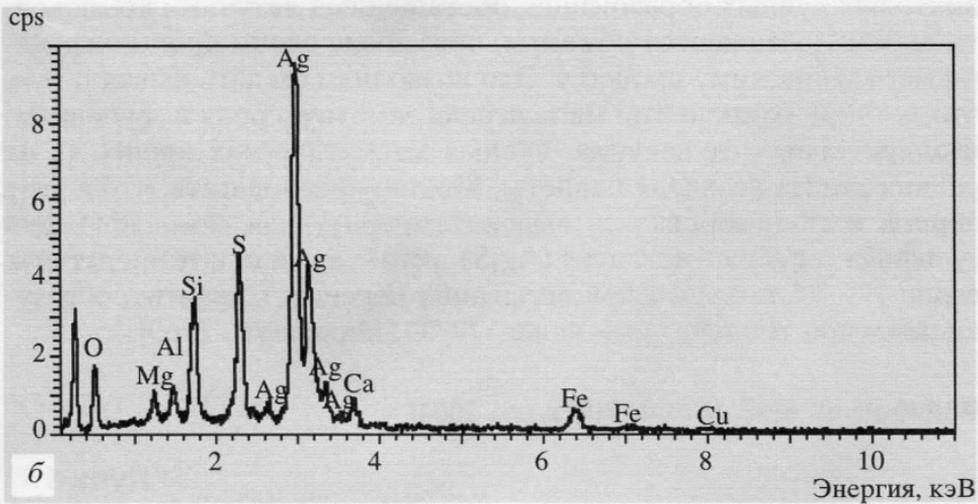
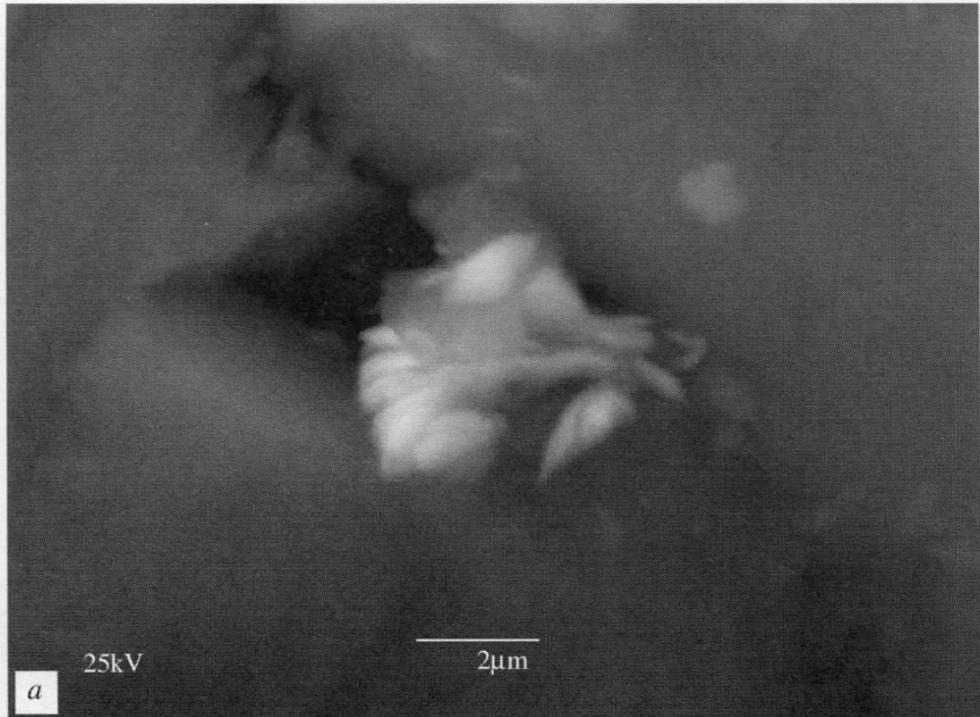


Рис. 28. “Луна-24”. Частица сульфида серебра, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)



Рис. 29. “Луна-24”. Нанокристаллы акантита на силикате, проходящие электроны

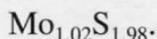
ликтовых лунных образований, обогащенных летучими компонентами, обнаруживаются объекты, обязанные своим происхождением магматическому процессу. Это позволило сделать вывод о том, что летучие компоненты магм играли заметную роль в глубинных, изолированных от вакуума, лунных магматических процессах на ранних этапах развития планеты. Можно предполагать, что в этот период и сформировалась высокотемпературная α -модификация сульфида серебра – аргентит (Ag_2S), устойчивый при температурах выше 179°C , который при остывании перешел в акантит, образующийся при температурах ниже 179°C [Минералы, 1960].

Молибденит, MoS_2 [Богатиков и др., 2004]

“Луна-16”

Минерал, хотя раньше и фиксировался при изучении лунного материала, но считался сомнительным [Фрондел, 1978], поскольку его синтетический аналог мог использоваться в составе смазок в конструкции космических аппаратов. Однако обнаруженная нами в пробе грунта, доставленного АС “Луна-16”, частица (рис. 30, а) сростается с силикатом, идентифицировать который, к сожа-

лению, не удалось. Данный факт служит неопровержимым доказательством лунного происхождения молибденита. Состав молибденита (рис. 30, б) после вычета силикатной составляющей и последующей нормировки к 100 % (Mo – 60.67 %, S – 39.33 %) отвечает следующей формуле:



Значимых примесей, которые можно было бы отнести к составу молибденита, не найдено.

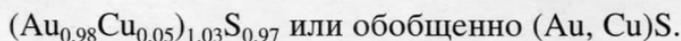
На Земле молибденит является главным концентратом молибдена практически во всех типах эндогенных горных пород от кислых до ультраосновных.

На Луне молибденит, возможно, образовался в позднемагматическую стадию формирования габброидов или в ходе эксгальтативной вулканической деятельности.

Сульфид золота, AuS [Богатиков и др., 2004]

“Луна-16”

Отдельно лежащая частица полумикронного размера (рис. 31, а) оказалась состоящей из золота и серы с примесью меди (рис. 31, б). Скотч-подложка имеет в своем составе только углерод и немного кислорода, серы не содержит. Следовательно, обнаруженная частица является сульфидом золота. Прямое измерение кислорода показало отсутствие его значимого количества. Незначительный кислород фиксируется из-за захвата пучком при анализе некоторой области скотча-подложки. Количественный анализ после вычета 2.55 % кислорода и нормировки остаточного спектра к 100 % дал следующее содержание элементов: Au – 84.85 %, Cu – 1.51 %, S – 13.64 % и позволил рассчитать формулу



На Земле сульфид золота неизвестен среди минеральных ассоциаций, однако был неоднократно синтезирован.

На Луне сульфид золота, возможно, образовался в позднемагматическую стадию формирования пород или в ходе эксгальтативной вулканической деятельности, что кажется нам более вероятным.

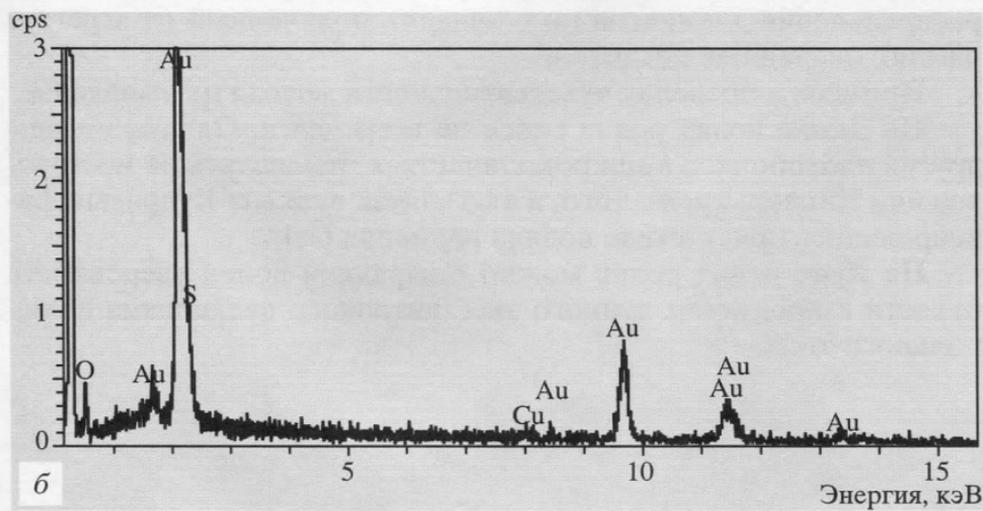
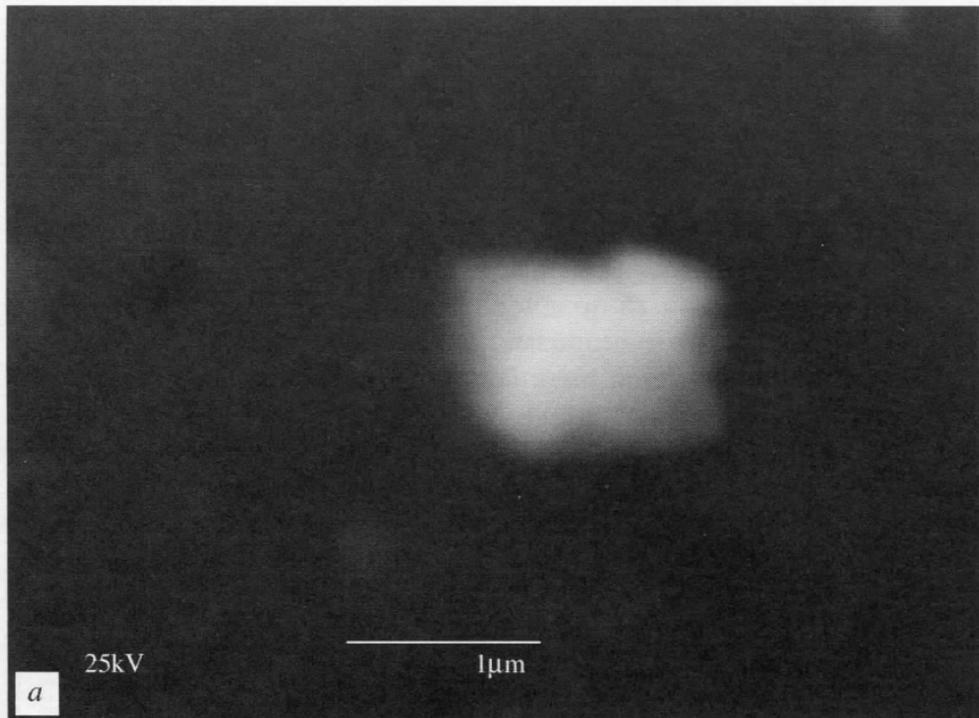


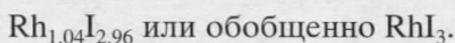
Рис. 31. “Луна-16”. Частица сульфида золота на графитовой подложке, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

2.3. Иодиды

Иодид родия, RhI_3 [Богатиков и др., 2004]

“Луна-16”

Уникальными находками следует, видимо, считать обнаруженную на мелком обломке силиката микронную частицу иодида родия и зафиксированный позднее с помощью более современного микроскопа агрегат наноразмерных частиц такого же состава (рис. 32, а). Завышенная интенсивность пика алюминия на ЭДС-спектре, полученном от первой частицы, может быть вызвана флуоресцентным возбуждением алюминиевого столика, происходящим из-за неудачного сочетания углов поверхности частицы и ее местоположения. Количественный анализ, выполненный с нормировкой к 100 %, после вычета силикатного компонента дал следующие содержания элементов: Rh – 22.39 % и I – 78.61 %, что пересчитывается на формулу



На эту же обобщенную формулу пересчитывается и более чистый спектр (рис. 32, б), содержащий только пики углерода и кислорода от скотча-подложки (что подтверждено картинками распределения элементов по площади), полученный от агрегата частиц, найденных позднее.

Примеси в пределах чувствительности метода не выявлены.

На Земле иодид родия ранее не встречался. Однако иодиды других платиноидов в микроколичествах отмечались на месторождении Кондер, кроме того, в эксгаллятах вулкана Кудрявый фиксировалось присутствие иодида германия GeI_4 .

На Луне иодид родия можно с изрядной долей уверенности отнести к продуктам лунного эксгаллятивного вулканизма фуमारольного типа.

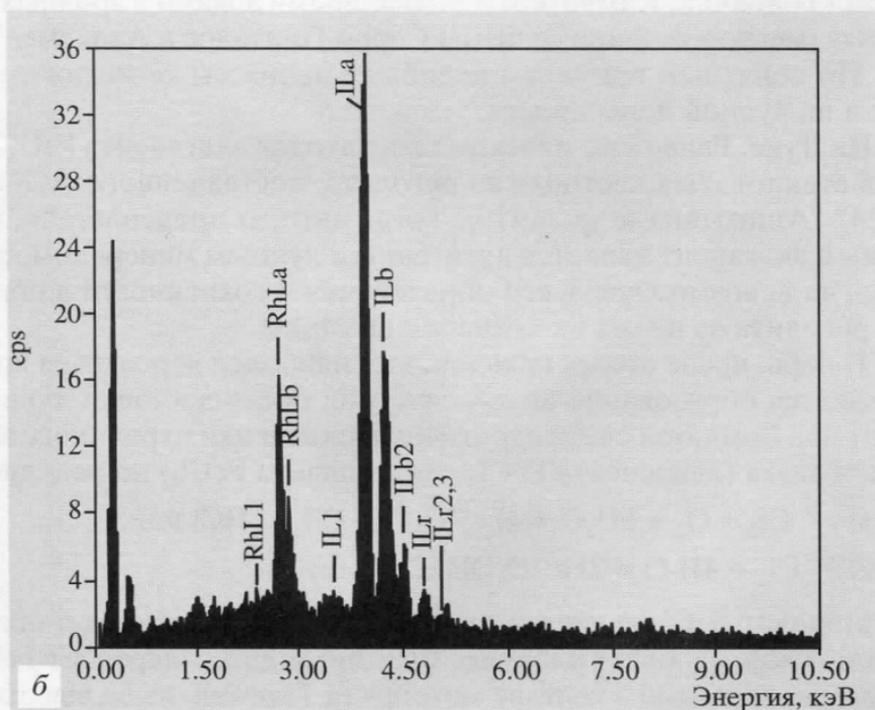
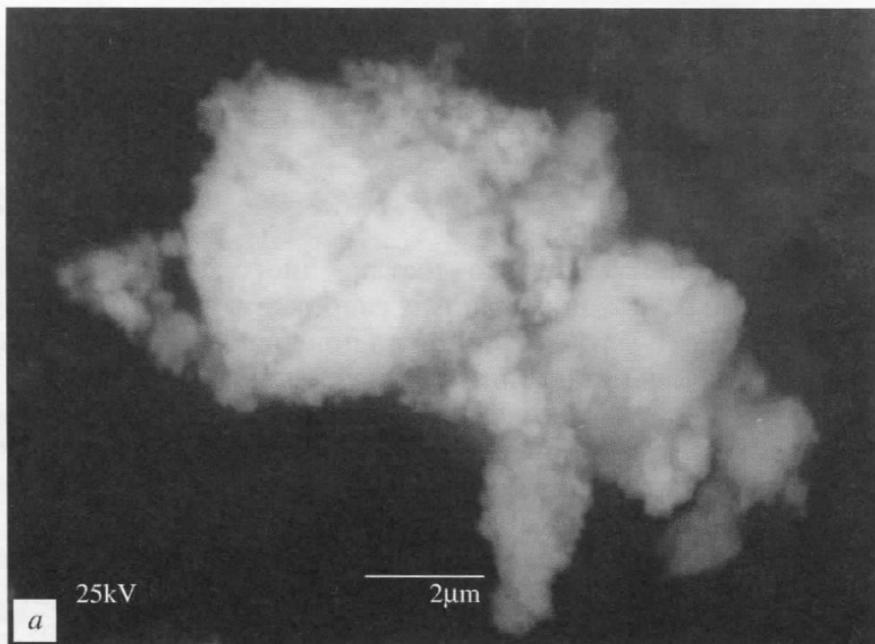


Рис. 32. “Луна-16”. Частица иодида родия на графитовой подложке, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)

2.4. Гидроксихлориды

Гидроксихлориды алюминия, $AlO(OH,Cl)$ и железа, $FeO(OH,Cl)$
[Богатиков и др., 2002б]

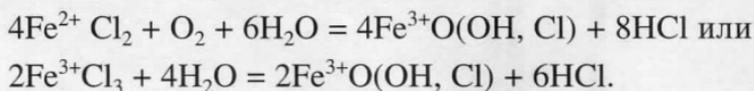
“Луна-20”

В пробах материкового грунта, доставленного АС “Луна-20”, были обнаружены несколько частиц гидроксихлорида Fe (рис. 33, 35). Помимо этого в той же пробе на поверхности частицы самородного Al найдены и частицы гидроксихлорида Al (рис. 34, 36). Присутствие в образцах реголита гидроксихлоридов железа и алюминия находится в очевидном противоречии с существующими представлениями о крайне низкой влажности, господствующей на поверхности Луны.

На Земле известно два водных гидроксихлорида алюминия – лесюкит $Al_2(OH)_5Cl \cdot 2H_2O$ и кадваладерит $Al(OH)_2Cl \cdot 4H_2O$. Они образуются в результате взаимодействия гидроксидов алюминия $Al(OH)_3$ с хлорсодержащими растворами на вулканических фумаролах (Толбачик, Камчатка) и засоленными водами в аридных условиях (месторождение селитры Серро Пинтадос в Атакаме, Чили). По понятным причинам подобные процессы не могли иметь места на лунной поверхности.

На Луне. Ранее уже описывалась находка акаганеита $FeO(OH, Cl)$ в стекловатых частицах из реголита, доставленного АС “Луна-24” [Ашихмина и др., 1979]. Тогда авторы предполагали, что данный акаганеит является аутигенным лунным минералом, ссылаясь на невозможность его образования и сохранности в образцах реголита за время их хранения на Земле.

Теперь, после новых находок, нам наиболее вероятным представляется образование акаганеита уже после доставки лунного грунта на Землю за счет гидратации и окисления первичного хлорида железа (лавренсита $FeCl_2$ или молизита $FeCl_3$) по реакциям:



Молизит $FeCl_3$ является характерным продуктом эксгалятов базальтовой магмы (Толбачик, Везувий и др.). Лавренсит $FeCl_2$, впервые открытый в составе метеорита Tazewell, из-за высокого окислительного потенциала среды на выходе земных вулканических фумарол не может в них образовываться (на Земле известен только его водосодержащий аналог – рокюнит $FeCl_2 \cdot 2H_2O$). Однако в ходе вулканических эксгаляций в условиях лунной поверх-

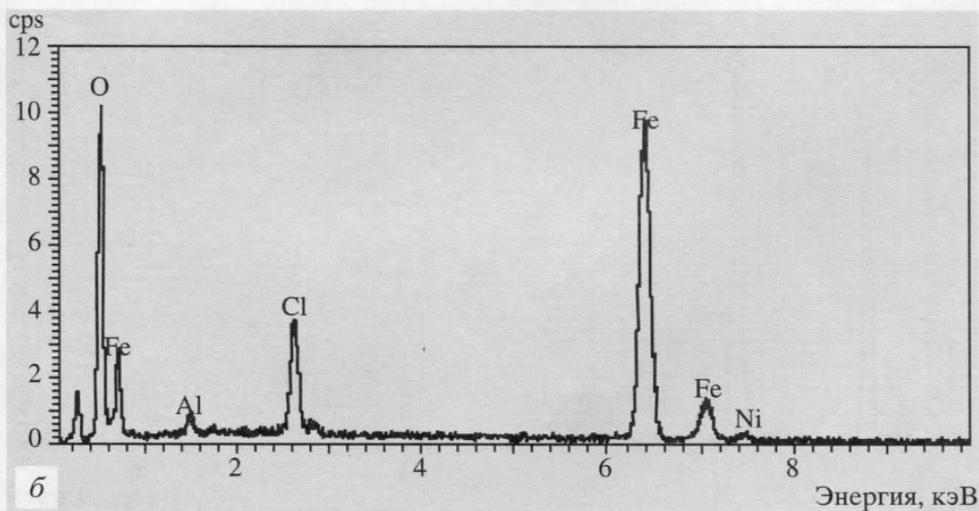
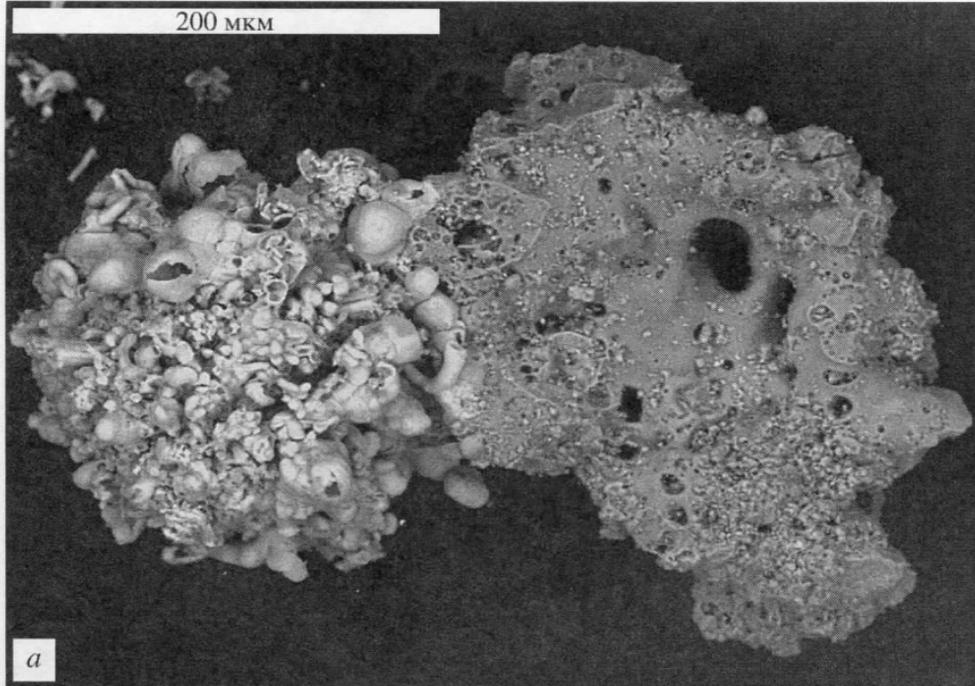


Рис. 33. “Луна-20”. Агрегат частиц гидроксихлорида железа на стекле, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от него (б)

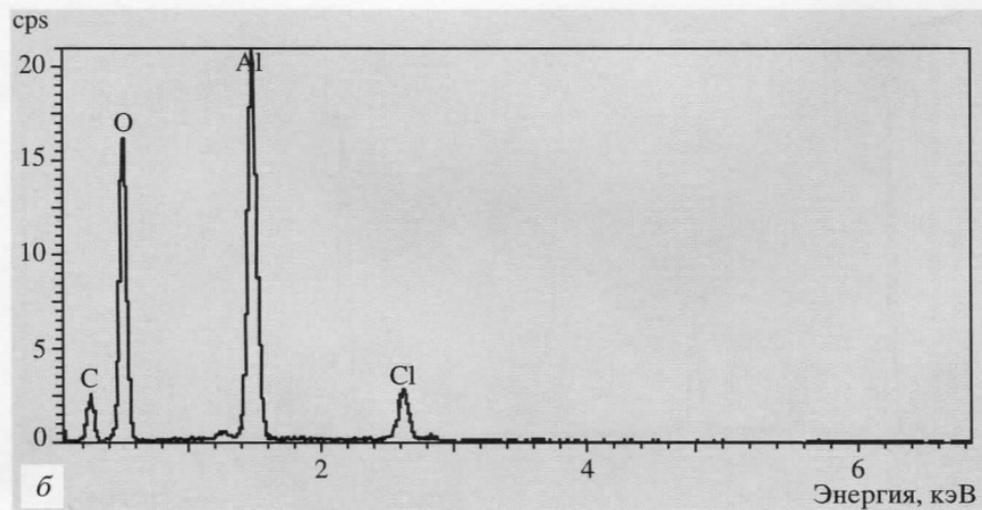
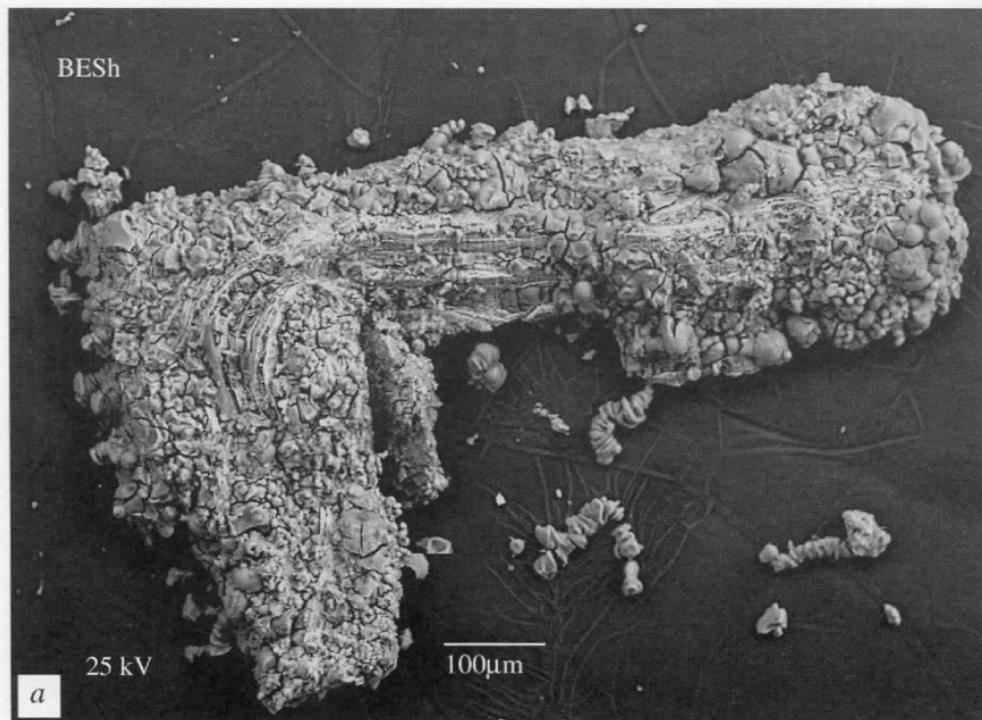


Рис. 34. “Луна-20”. Агрегат частиц гидроксидхлорида алюминия на самородном алюминии, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от него (б)

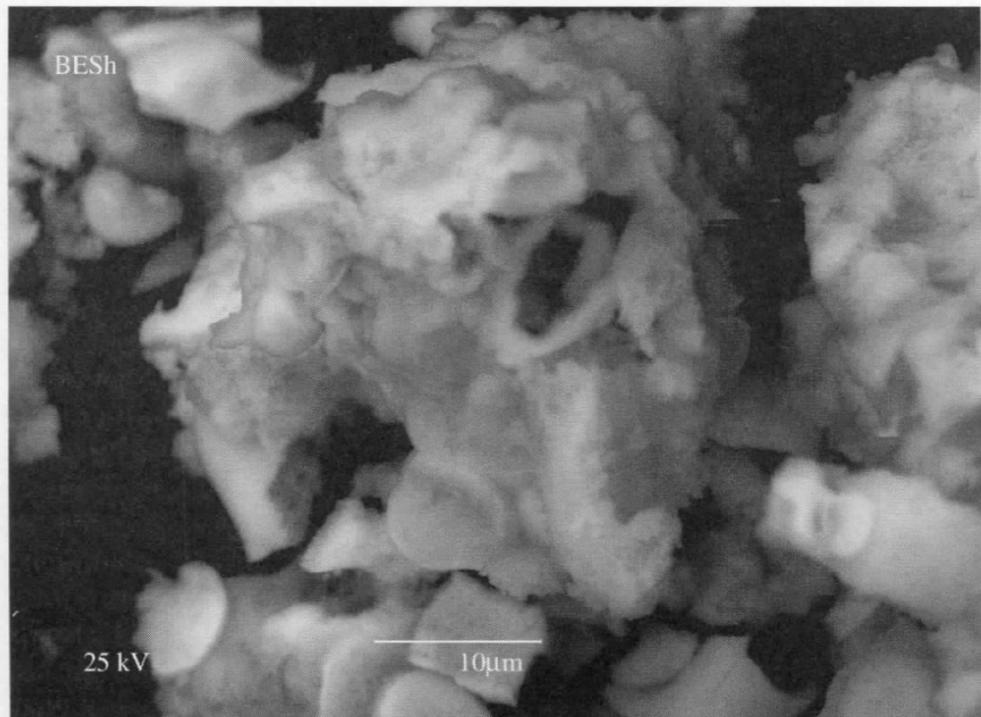


Рис. 35. “Луна-20”. Агрегаты частиц гидроксихлорида железа

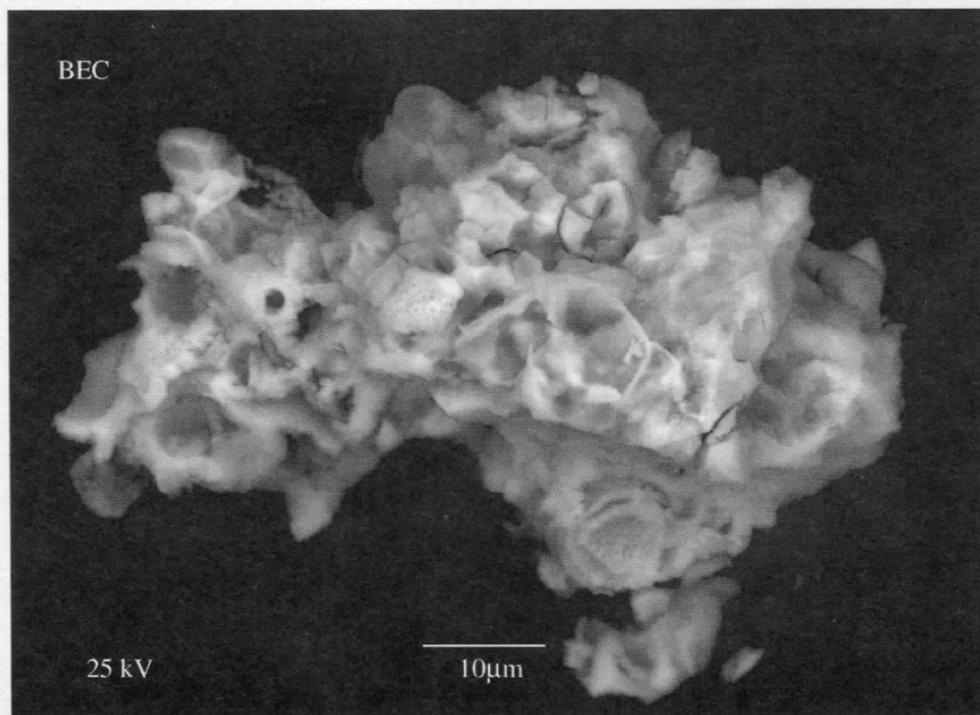
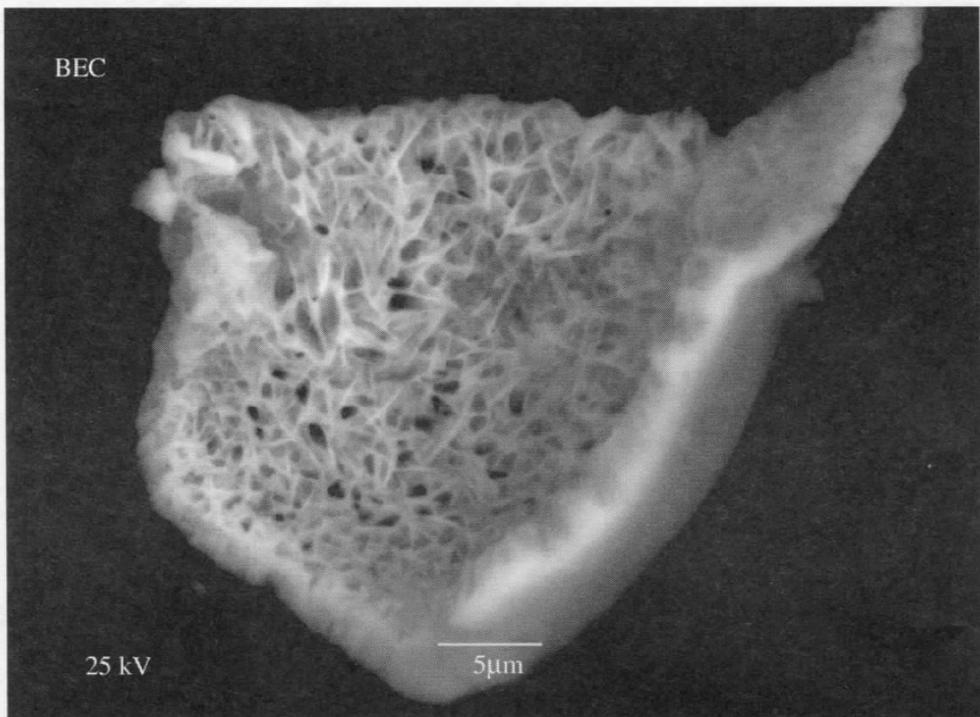


Рис. 36. “Луна-20”. Агрегаты частиц гидроксихлорида алюминия

ности его возникновение даже более вероятно, чем образование молизита. Следует учитывать высокую степень гигроскопичности обоих хлоридов железа – на воздухе они быстро адсорбируют влагу в таких количествах, что могут растворяться в ней. Возникший таким путем раствор, реагируя с кислородом воздуха, легко подвергается гидролизу и окислению по реакциям, приведенным выше, и далее, вплоть до полного удаления хлора и образования водных гидроксидов железа. В нашем случае данный процесс облегчается и ускоряется вследствие тонкодисперсного состояния исходных хлоридов. Для полной гидратации и окисления микронных включений первичных хлоридов достаточно всего нескольких десятков минут, что заведомо значительно меньше времени отбора и пробоподготовки исследованных частиц реголита.

Что же касается неустойчивости акаганеита в сухом состоянии, то нами проведен контрольный эксперимент. В 1990 г. с судна “Титаник” были подняты образцы новообразований по металлическим частям его корпуса. В составе этих новообразований наряду с другими оксидами и гидроксидами железа обнаружен и акаганеит в значительных количествах [Горшков и др., 1993]. Нами повторно изучены образцы акаганеитсодержащих новообразований, хранившихся в течение 12 лет в комнатных условиях. Как показали электронно-микроскопические исследования, минеральный состав и количественное соотношение различных гидроксидов железа не претерпели заметных изменений. То есть акаганеит сохранился без изменений в воздушно-сухих образцах за время хранения, превышающее 10 лет.

Мы склонны считать, что образование гидроксихлорида алюминия в изученном образце лунного реголита происходило по той же схеме, что и образование акаганеита – за счет гидратации первичного хлорида алюминия в земных условиях за время хранения образца и пробоподготовки. В условиях земной поверхности $AlCl_3$ еще менее устойчив, чем безводные хлориды железа.

Нам представляется, что ключевым фактом для объяснения происхождения гидроксихлоридов в реголите АС “Луна-20” является его тесная ассоциация с самородным алюминием. По нашему мнению, исходным продуктом для образования и самородного алюминия, и его гидроксихлоридов явился $AlCl_3$, имеющий вулканическое, эксгальтивное происхождение. Вполне возможно, что в результате его восстановления в лунных условиях и возник самородный алюминий. Однако не весь

AlCl_3 был восстановлен, часть его выделений была заключена в агрегатах самородного алюминия, часть образовала инкрустации на стекле в порах породы. После разгерметизации исходной пробы реголита хлорид алюминия гидролизировался за счет паров воды, содержащихся в воздухе, с образованием гидроксихлорида по реакции $\text{Al} + \text{AlCl}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH}, \text{Cl})_3$.

По устному сообщению М.И. Новгородовой, при исследовании самородного алюминия из глинисто-солевых конкреций выбросов грязевого вулкана Булла (Каспийское море) обнаружены законсервированные в металле микровключения точно не диагностированного хлорида алюминия. Предположительно это был AlCl_3 или один из его гидратированных аналогов – $\text{AlCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Минерал столь активно поглощал влагу из воздуха, что получить какие-либо его характеристики, кроме качественного химического состава, не представлялось возможным. При этом одним из характерных минералов конкреций являлся акдалаит $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – возможный продукт дегидратации гидроксидов Al. Здесь мы наблюдаем близкую аналогию нашему “лунному” парагенезису.

Исходя из изложенного выше, можно сделать два вывода:

1. Изученные нами гидроксихлориды Fe и Al из лунного реголита, доставленного АС “Луна-20”, а также с большой степенью вероятности описанный ранее акаганеит образовались в земных условиях за счет гидратации и окисления безводных первичных хлоридов Fe и Al, которые, в свою очередь, скорее всего являлись продуктами эксгалятивного лунного вулканизма.

2. Обнаружение в лунном грунте водосодержащих минералов, подобных акаганеиту и гидроксихлоридам Al, не может являться безоговорочным “доказательством развития на Луне процессов окисления и участия в лунном минералообразовании воды”. Действительно, гипотетическая находка в лунном грунте микронных частиц брусита – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ позволит предположить, скорее, присутствие в исходной пробе микрочастиц самородного магния, чем наличие богатых водой обстановок на Луне. Надежными индикаторами таких обстановок могли бы быть водосодержащие силикаты, например, из группы серпентина $(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$, талька $(\text{Mg}, \text{Fe})_3[\text{Si}_2\text{O}_5]_2(\text{OH})_2$ или эпидота $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe})_3[\text{SiO}_4][\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}(\text{OH})$.

2.5. Оксиды

Эсколаит, Cr_2O_3 [Богатиков и др., 2001-2]

“Луна-24”

В препарате грунта, доставленного АС “Луна-24”, выявлена частица размером ~ 0.75 мкм (рис. 37, а). Согласно полученному от нее энергодисперсионному спектру (рис. 37, б), в ее составе содержатся только хром и кислород. Это позволило предположить, что она является эсколаитом Cr_2O_3 . При изучении суспензионного препарата на просвечивающем электронном микроскопе зафиксирован сросток мелких (доли микрона) кристаллов. Энергодисперсионный спектр, полученный от них, содержал только пики хрома (кислород спектрометр просвечивающего микроскопа не фиксирует). Для точной диагностики выявленного сростка с отдельных его микрокристаллов были получены несколько микродифракционных картин. Из-за малых размеров находящихся в сростке микрокристаллов удалось зафиксировать в основном электронограммы с отдельными рядами рефлексов. Их расчет позволил определить межплоскостные расстояния и индексы рефлексов. Так, первые от центра отражения характеризовались следующими d и hkl : 3.63 \AA (102); 2.67 \AA ($\bar{1}04$), отвечающими эсколаиту (ASTM #06-0504).

С одного из кристаллов удалось зафиксировать микродифракционную картину в виде сетки рефлексов. Расчет дал возможность определить, что она отображает плоскость $(10\bar{1})^*$ эсколаита.

В одной из проб реголита из Моря Кризисов на фрагменте стекла обнаружены кристаллы зеленого цвета. Довольно крупные, по сравнению с ранее найденными, размером в несколько сотен микрон, кристаллы эсколаита росли на внутренних стенках полостей в стекле, а также на самой его поверхности. В энергодисперсионных спектрах от частиц зафиксированы, помимо Cr и O, следовые содержания Si, Al, Ca и Fe, что объясняется флуоресцентным возбуждением стеклянной матрицы и рядом расположенных микрокристаллов силикатов. Поскольку размер кристаллов позволял, препарат был сфотографирован в оптическом стереомикроскопе (рис. 38, а). Рядом, для сравнения, помещен снимок того же фрагмента в отраженных электронах на сканирующем электронном микроскопе при том же увеличении (рис. 38, б).

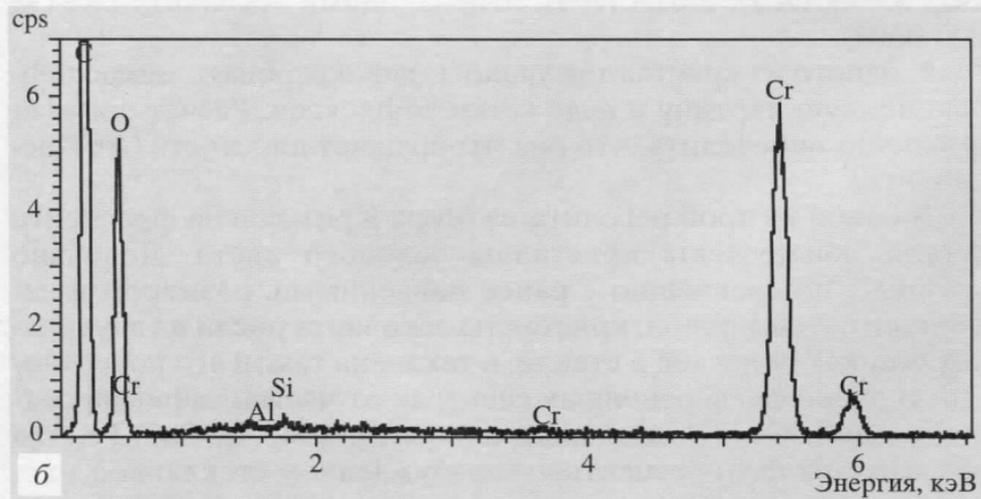
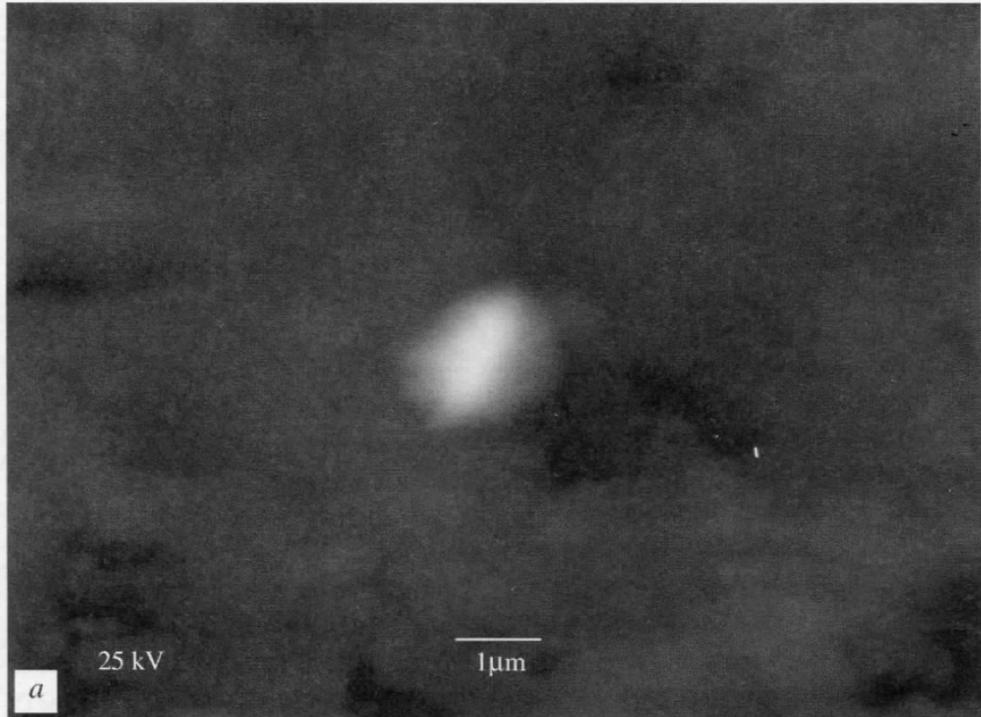
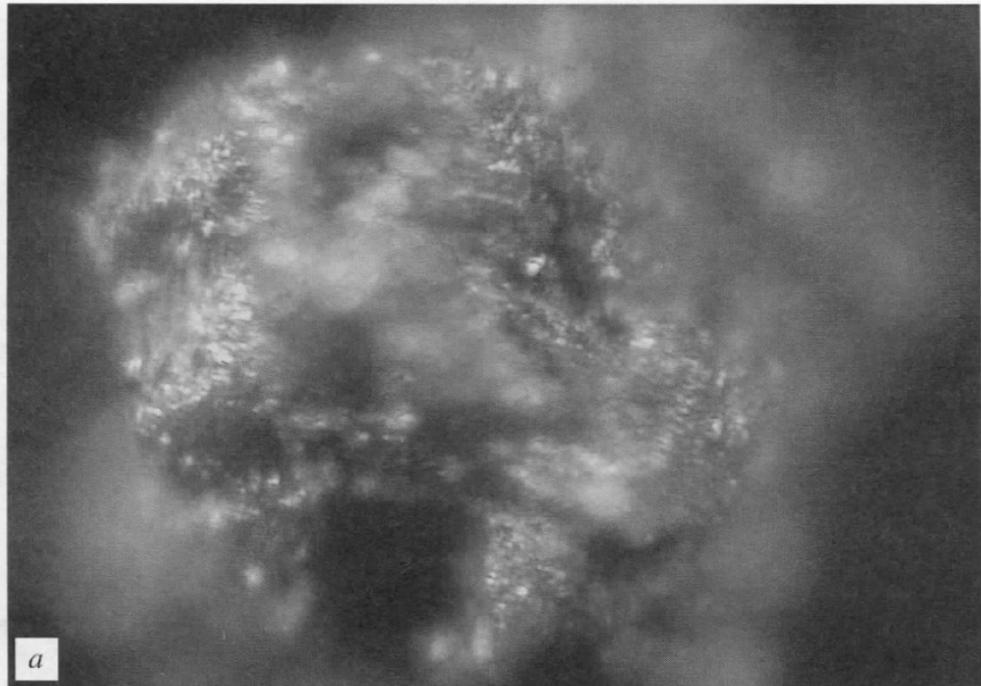
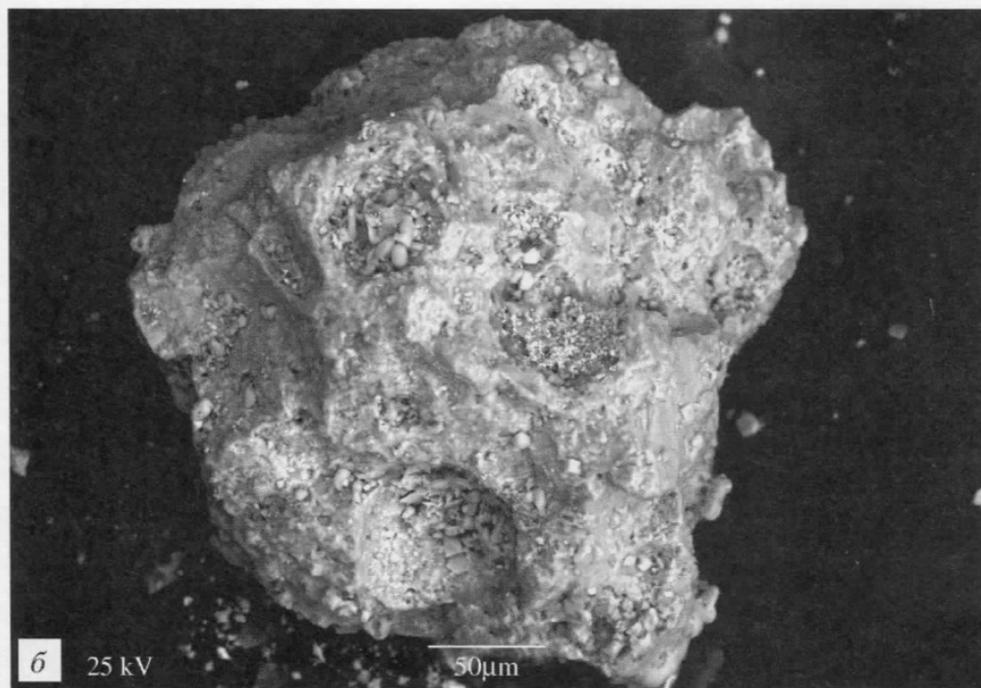


Рис. 37. “Луна-24”. Частица эсколаита на углеродном скотче-подложке, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр от нее (б)



a



б

25 kV

50μm

Рис. 38. “Луна-24”. Частица стекла с микрокристаллами эсколаита на поверхности, в оптическом микроскопе (*a*); в отраженных электронах (*б*)

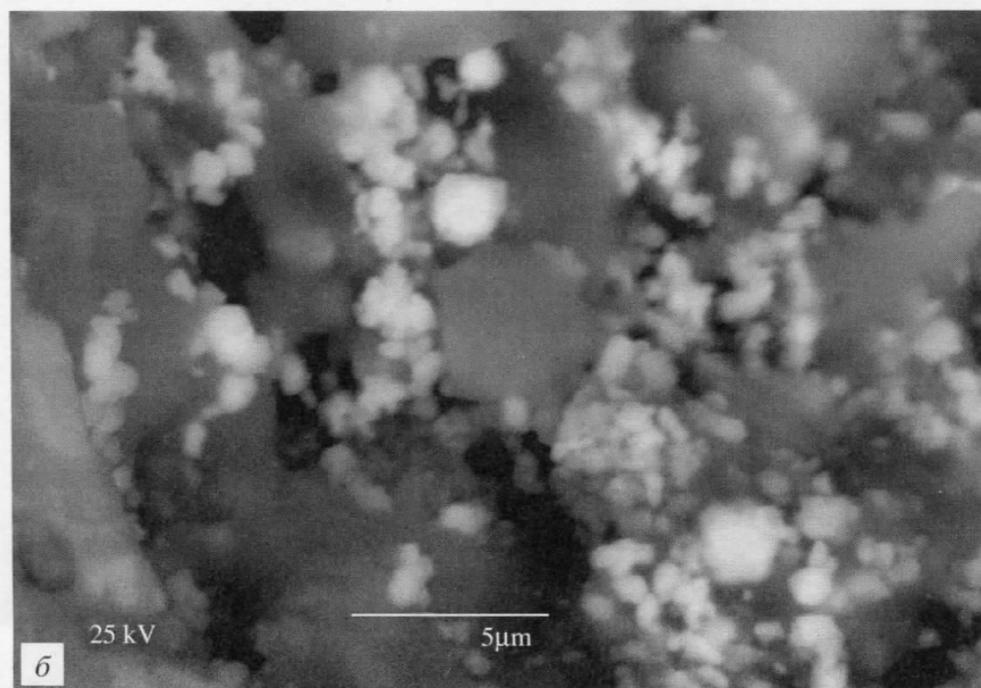
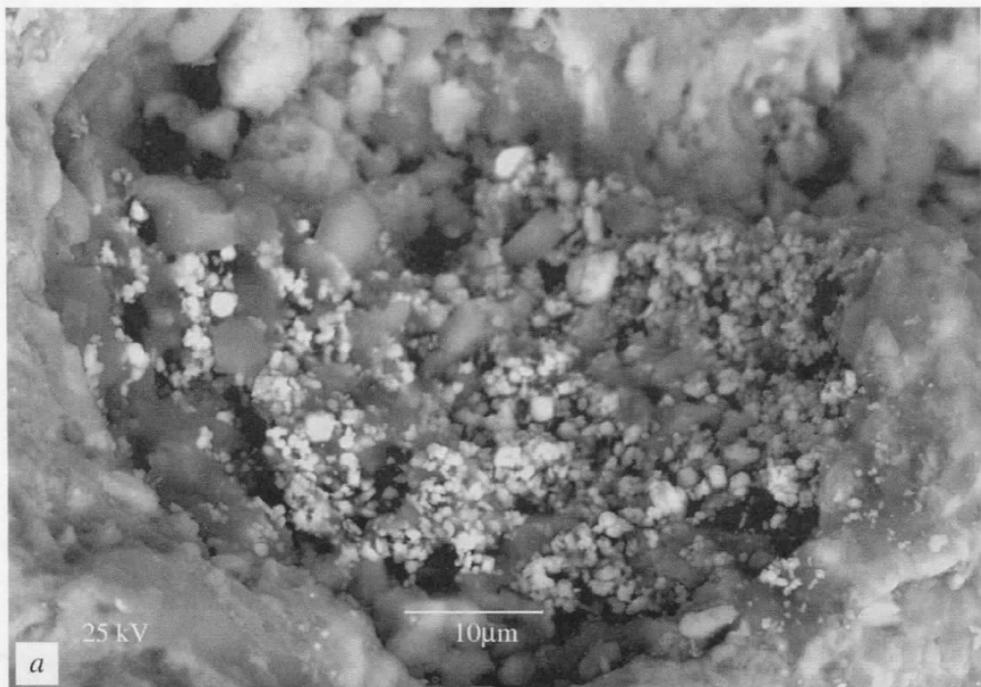


Рис. 39. “Луна-24”. Яркие в отраженных электронах агрегаты кристаллов эсколита среди силикатов в полости частицы стекла

На снимке в оптике ясно различимы зеленые обособления эсколаита на поверхности стекла, а в сканирующем микроскопе с большим увеличением (рис. 39) хорошо видно, что эсколаит растет в виде микроразмерных выделений, образующих скопления среди силикатов, и, в свою очередь, возможно, эти выделения не являются монокристалльными, образуя агрегаты наноразмерных частиц. В пользу этого говорят неправильная форма эсколаитовых выделений, а также ранее полученные данные просвечивающей электронной микроскопии, определившие порядок размеров кристаллов эсколаита 10–50 нм.

На Земле эсколаит нередко встречается в обогащенных хромом обстановках (при этом валовое содержание Cr в породе может быть небольшим, как, например, в Прибайкалье) в условиях локального дефицита дополнительных катионов (Fe^{2+} , Mg, Mn, Cu и т.п.), необходимых для образования хромшпинелидов. Такая минерализация известна в ряде районов Прибайкалья, где эсколаит в ассоциации с карелианитом V_2O_3 образует тонкую вкрапленность в кальцифирах (Слюдянка) и кристаллических сланцах (Приольхонье) [Минералогия Восточной Сибири, 2001]. Вместе с тем эсколаит встречен и в хромитовых месторождениях. Например, в гипербазитах Полярного Урала совместно с корундом и муассанитом эсколаит образует сингенетичные включения в хромите, которому сопутствуют платиноиды, интерметаллиды железа и никеля, а также хизлевудит [Молошаг и др., 1996]. Самым известным месторождением эсколаита на Земле является стратиформное сульфидное месторождение Оутокумпу в Финляндии – место первой находки этого минерала. Здесь в массивном пирротине размер кристаллов эсколаита достигает 1 см. Наряду с гипогенным эсколаитом на Земле известен и тонкодисперсный гипергенный его аналог. В верхнекарбонных песчаниках в районе кимберлитовых трубок Архангельской области обнаружены скопления ярко-зеленого порошковатого эсколаита [Карпенко, Тищенко, 1992]. Гипогенный высокотемпературный эсколаит, как правило, содержит примеси в первую очередь V, реже и в меньших количествах Fe^{3+} и Al. Гипергенный низкотемпературный эсколаит отличается высокой чистотой.

На Луне. Выявление высокочистого эсколаита в лунном грунте, конечно, не означает, что он образовался при низкой температуре или в результате процессов выветривания. В ходе исследования характера ударного испарения анортозита О.И. Яковлевым с соавт. [2004] обнаружено, что конденсаты резко обогащаются в первую очередь хромом и в меньшей степени ураном, ниобием и гафнием. Такие элементы, как Fe, Mg,

Al, Ti и Mn оказались наименее летучими и накапливались в анортозитовом расплаве мишени. Полученный результат был несколько неожиданным, однако он хорошо объясняет находки эсколаита в лунном реголите. Хром, испаряясь в результате импактных событий, оказывался разделен с дополнительными катионами, необходимыми для образования хромшпинелидов. Это приводило к конденсации тонкодисперсного эсколаита высокой чистоты.

В то же время в лунных породах практически повсеместно отмечается присутствие хромита, а в силикатах и стеклах реголита установлены повышенные концентрации хрома. Таким образом, эсколаит, возникающий в процессе постимпактной кристаллизации из газового облака, не должен быть редок на лунной поверхности.

Ульвошпинель, $(\text{Ti,Cr})\text{Fe}_2\text{O}_4$ [Богатиков и др., 2001a]

“Луна-24”

В качестве кристаллографической редкости следует отметить обнаруженный в пробе из Моря Кризисов на краю фрагмента полевого шпата микрокристалл с четко выраженной октаэдрической формой (рис. 40). В его состав, по данным количественного анализа, проведенного в нескольких точках плоской грани (111) с помощью энергодисперсионного спектрометра, входят следующие компоненты (мас. %): FeO – 53.25; TiO₂ – 26.87; Cr₂O₃ – 13.93; Al₂O₃ – 4.22; MgO – 1.09; CaO – 0.64. Обнаруженная нами фаза оказалась достаточно близка одному из членов ряда хромит-ульвошпинели (FeO – 58.0; TiO₂ – 28.0; Cr₂O₃ – 9.34; Al₂O₃ – 2.64; MgO – 0.21; SiO₂ – 0.19). Согласно предложенной Дж. Фрондел [1978] номенклатуре шпинелей, выявленный нами в лунном грунте микрокристалл по составу можно назвать хромистой ульвошпинелью. Следует отметить, что ульвошпинель имеет обращенную структуру, а хромит – нормальную. Поэтому серию хромит-ульвошпинель можно рассматривать как нормально обращенную. На грани (111) микрокристалла (рис. 40) наблюдается треугольная пластина, имеющая одинаковый с микрокристаллом состав. Следует отметить, что в книге Дж. Фрондел [1978, с. 88] приводится снимок близкого по форме псевдооктаэдрического микрокристалла, имеющего состав ильменита.

На Земле ульвошпинель, как правило, образуется в результате распада твердого раствора в магнетите в условиях недостатка

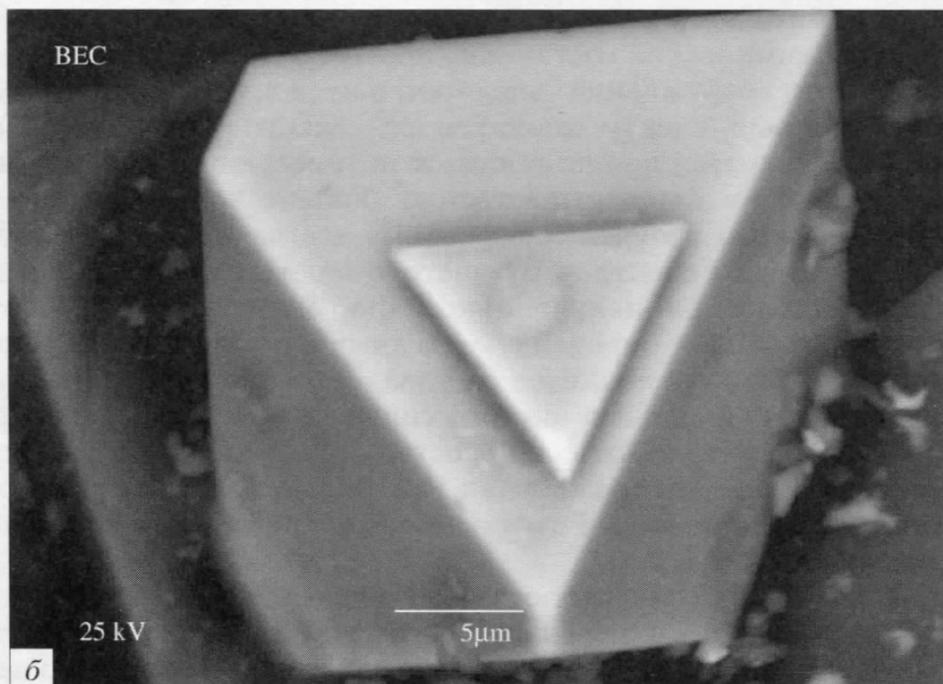
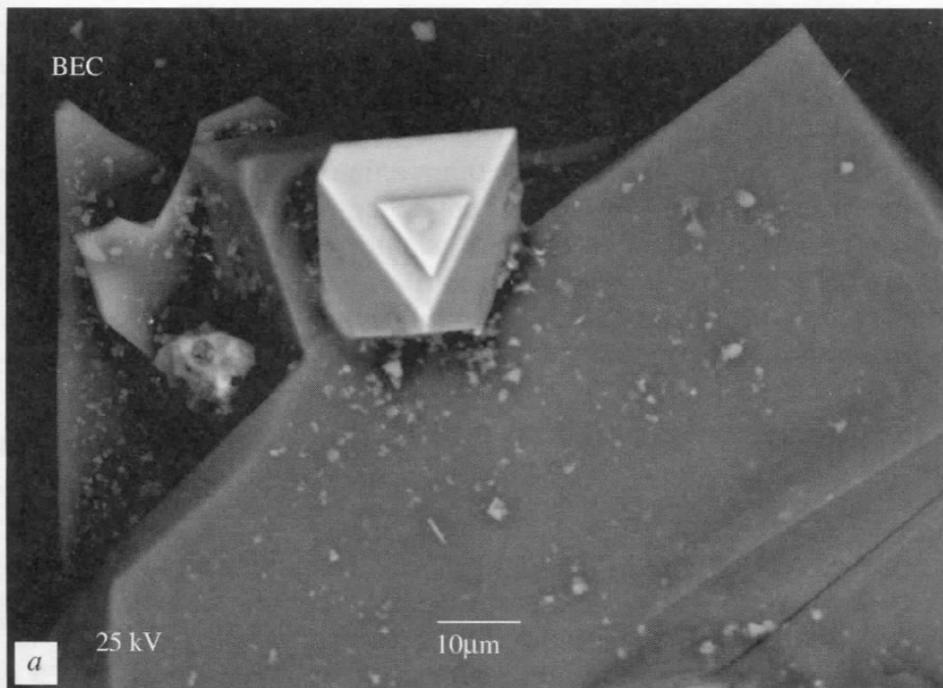


Рис. 40. “Луна-24”. Кристалл хромистой ульвошпинели, отраженные электроны

кислорода или избытка FeO. Тончайшую сетку пластинчатых кристаллов ульвошпинели содержат многие магнетиты основных пород (титаномагнетиты), кристаллизовавшиеся при высоких температурах и низкой активности кислорода.

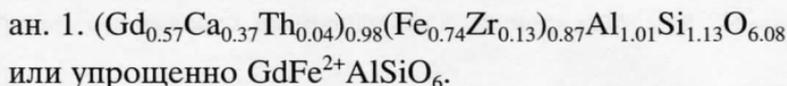
На Луне ульвошпинель – сравнительно редкий минерал, характерный преимущественно для грубозернистых пород, реже она отмечается в морских базальтах и еще реже – в неморских базальтах. Исходя из морфологии нашего образца, можно предположить, что он образовался в некоей полости на поздних стадиях формирования материнской породы.

Гадолиниевые минералы [Богатиков и др., 2004]

“Луна-24”

В пробах АС “Луна-24” среди фрагментов силикатов и стекол субмикронного размера найдены семь частиц неизвестных ранее редкоземельных минералов. Все семь обнаруженных частиц (рис. 41) имели неправильную форму и размеры от 0.5 до 5 мкм. Практически во всех случаях эти редкоземельные фазы срастались или плотно прилегали к силикатным частицам, и их химический состав маскировался составом силиката, давая при возбуждении электронным зондом микроскопа объединенный спектр характеристического излучения. По счастью, размеры прилегающих к интересующим нас частицам силикатов были существенно больше зоны генерации рентгеновского излучения и поэтому всегда удавалось получить несколько спектров от чистого силиката, усредненный (для компенсации неправильной формы частицы) расчет которых позволял определить его химический состав. Благодаря наличию двух анализов состава – объединенного (частица + силикат) и анализа чистого силиката – имелась возможность определить химический состав редкоземельных частиц, поскольку в них отсутствовали некоторые элементы, содержащиеся в силикатах. Результаты этих расчетных составов приведены в табл. 2.

Лишь две из семи частиц имеют близкий состав и, видимо, представляют одну минеральную фазу. Усредненный состав двух этих частиц приведен в табл. 2 (ан. 1). Он удовлетворительно пересчитывается на формулу



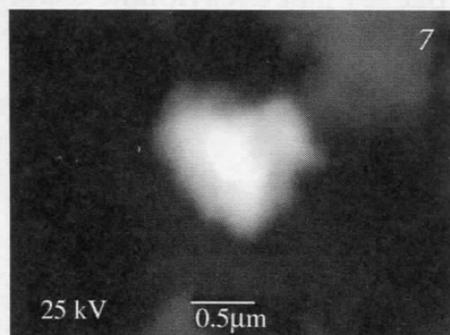
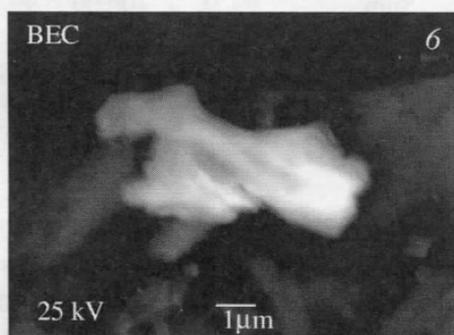
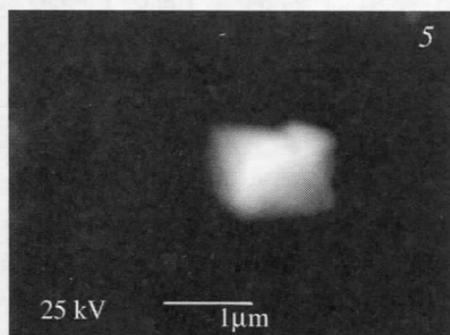
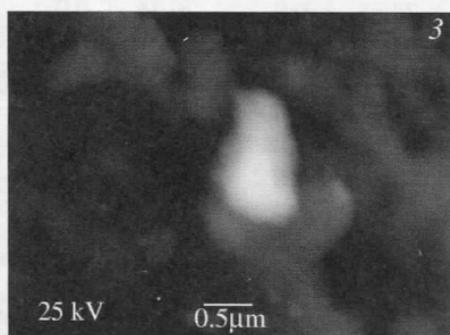
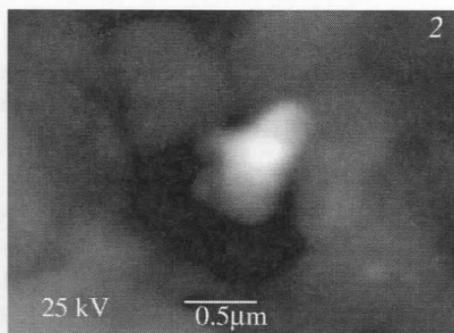
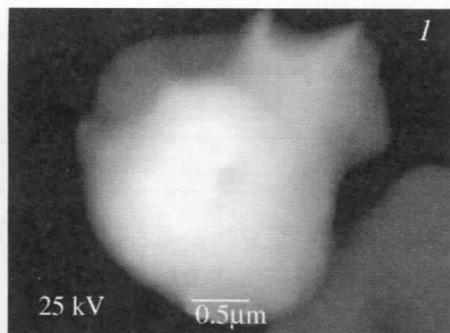


Рис. 41. “Луна-24”. Семь частиц гадолиниевых минералов в реголите, отраженные электроны

Химический состав * обогащенных гадолинием фаз из реголита Моря Кризисов (ан. 1–6) и эксгалитов вулкана Кудрявый (ан. 7)

Оксид	Анализ						
	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	20.96	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO ₂	0.0	0.0	15.23	5.35	6.54	15.80	42.21
ZrO ₂	4.80	8.73	27.14	6.54	32.01	20.19	0.0
ThO ₂	3.38	7.88	19.11	72.65	0.0	20.36	0.0
UO ₂	0.0	0.0	0.0	0.0	2.56	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	15.94	0.0	4.38	3.82	5.14	0.0	0.0
La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	1.31	0.0	0.0	0.0
Ce ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	13.49	0.0	0.0
Sm ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.34
Eu ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.39
Gd ₂ O ₃	31.86	51.14	29.67	8.70	34.89	38.60	43.44
Ho ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.51
CaO	6.38	6.75	4.46	0.0	0.0	5.05	0.0
FeO	16.46	25.50	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sum	99.78	100.00	99.99	98.91	94.64	100.00	99.89

* Некоторые анализы по условиям съемки выполнялись с нормировкой к 100 %, остальные после вычета силикатного компонента нормировались на исходную сумму.

Метрика полученной формулы напоминает таковую для минералов группы пироксенов АВ[C₂O₆] (например, эссенеита CaFe³⁺[AlSiO₆]). Однако при отсутствии каких-либо структурных данных относить такой минерал к пироксенам преждевременно. Для остальных частиц расчет дал следующие эмпирические формулы (во всех случаях Fe считалось двухвалентным):

ан. 2. (Gd_{3.94}Ca_{1.68}Th_{0.42})_{6.04}Fe_{4.96}Zr_{0.99}O_{15.38} или упрощенно Ca₂Gd₄Fe₅ZrO₁₅,

ан. 3. (Gd_{2.41}Ca_{1.18}Th_{1.07})_{4.66}(Zr_{3.25}Ti_{2.82}Al_{1.27})_{7.34}O_{20.98} или CaGd₃ThAlTi₃Zr₃O₂₁,

ан. 4. (Th_{3.46}Gd_{1.98}La_{0.34})_{5.78}Al_{3.08}(Ti_{2.74}Zr_{2.18})_{4.92}O_{24.86} или (Gd, Th, La)₃Th₃Al₃Ti₃Zr₂O₂₅,

ан. 5. (Gd_{2.65}Ce_{1.13}U_{0.13})_{3.91}(Zr_{3.57}Al_{1.39}Ti_{1.13})_{6.09}O_{17.30} или (Gd, Ce)₄Zr₄Al₂O₁₇,

ан. 6. (Gd_{1.15}Ca_{0.49}Th_{0.42})_{2.06}(Ti_{1.07}Zr_{0.88})_{1.95}O_{6.96} или упрощенно Gd₂ZrTiO₇, что отдаленно напоминает метрику A₂B₂O₇

цирконолита $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, неоднократно отмечавшегося в лунных породах.

Химический состав новых минеральных фаз свидетельствует об образовании их всех в ходе единого геохимического процесса. Это следует из постоянных и высоких содержаний тория и циркония, являющихся индикаторами магматического способа образования данных минералов. Кроме того, элементный состав всех обнаруженных фаз весьма близок.

Следует особо отметить, что столь высокие содержания актиноидов (3–72 мас. % ThO_2 и 2.5 мас. % UO_2) ранее в минералах Луны не отмечались. Таким образом, получена новая информация о формах нахождения актиноидов в породах Луны.

Находка в реголите шести различных фаз, резко селективно обогащенных гадолинием, говорит о некоем новом способе фракционирования РЗЭ на Луне. Как видно из табл. 2, только две фазы (ан. 4 и 5) наряду с гадолинием содержат другие лантаноиды (1.3 мас. % La_2O_3 и 13.5 мас. % Ce_2O_3 соответственно). В остальных Gd является единственным лантаноидом при аналитических пределах обнаружения 0.3–0.8 мас. % (проверялся весь спектр редкоземельных элементов).

На Земле столь полное фракционирование РЗЭ (за исключением Ce и Eu) отмечалось только в бурых углях Павловского месторождения в Приморье [Seredin, 1996], где пласты лигнита работали как своеобразная хроматографическая колонка (см. рис. 16 и особенно 17 в [Seredin, 1996]). В зоне окисления медно-уранового месторождения Шинколобве (Заир) открыт единственный на Земле собственный минерал гадолиния – леперсонит- $(\text{Gd})\text{Ca}(\text{Gd}, \text{Dy})(\text{UO}_2)_{24}[\text{CO}_3]_8[\text{SiO}_4]_4(\text{OH})_{36} \cdot 42\text{H}_2\text{O}$ [Deliens, 1982]. При этом количество гадолиния в нем весьма невелико – 2.11 % Gd_2O_3 при суммарном содержании РЗЭ 2O_3 3.69 мас. %. До последнего времени на Земле не наблюдалось существенного фракционирования Gd в гипогенных условиях. Однако недавно в составе фумарольных эксгалитов ($t \approx 650^\circ\text{C}$) вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Южные Курилы) была обнаружена необычная ассоциация редкоземельных минералов, напоминающая описываемую лунную ассоциацию. Наряду с монацитом-(Ce) с вполне обычным распределением РЗЭ встречены микронные зерна трех необычных фаз: селективно цериевый силикат – $(\text{Ce}, \text{La})\text{AlSi}_2\text{O}_7$ и два титаната – селективно иттриевый $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и селективно гадолиниевый, состав которого приведен в табл. 2 (ан. 7). Он удовлетворительно пересчитывается на эмпирическую формулу:

$(\text{Gd}_{0.91}\text{Eu}_{0.20}\text{Ho}_{0.07}\text{Sm}_{0.03})_{1.21}\text{Ti}_{2.00}\text{O}_{5.82}$ или упрощенно $\text{GdTi}_2\text{O}_{5.5}$, что близко к формуле безводного аналога лукасита-(Ce) $\text{CeTi}_2\text{O}_5(\text{OH})$.

К сожалению, большинство встреченных нами лунных фаз, по-видимому, не имеет аналогов среди известных минералов, с которыми можно было бы сравнить их метрики, а их анализы, возможно, не очень точны. Размеры фаз не позволяют осуществить их детальное изучение другими методами и получить структурные и физические характеристики, что лишает возможности зарегистрировать эти фазы в качестве новых минералов.

На Луне описываемая ассоциация обогащенных гадолинием сложных оксидов и силиката могла образоваться как специфический продукт эксгалативной активности на ее поверхности. Встреченные в той же пробе реголита зерна монацита-(Ce) имеют кластогенное происхождение, и их источником являются интрузивные лунные породы. Механизм фракционирования РЗЭ, приведший к образованию описываемых многокомпонентных минеральных фаз, очевидно, существенно отличен от механизма дробной конденсации импактных газов, предположительно способствовавшего образованию самородного церия [Богатиков и др., 2002], который был обнаружен в одной из проб реголита, доставленного той же АС “Луна-24”.

Одновременно с находкой в пробе реголита из Моря Изобилия сферических агрегатов самородного рения как в тесном срастании с ним, так и рядом, на подложке, были обнаружены микронные частицы неправильной формы и частицы с четкими кристаллическими очертаниями. Они выглядели в препарате значительно более темными в отраженных электронах по сравнению с металлическим рением. Но если с составом самородного рения удалось определиться довольно быстро, то однозначных данных о составе этих выделений сначала получить не удалось. Было лишь ясно по их контрасту, что они имеют существенно более низкий средний атомный номер.

Лишь после оснащения цифрового сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV (JEOL) рентгеновским энергодисперсионным спектрометром JED-2300 той же фирмы удалось, используя анализ при пониженном ускоряющем напряжении, определить состав этих образований.

Так, частицы неправильной формы (рис. 42, *a*), тесно контактирующие с самородным рением, оказались его оксидом. Количественный анализ его рентгеновского спектра (рис. 42, *в*) оказался невозможен, так как кислород флуоресцентно возбуждается в органическом скотче-подложке. Поэтому мы не можем сказать, какой именно из устойчивых оксидов рения срастается с металлическим рением, но что это именно оксид, свидетельствуют карты распределения кислорода и рения (рис. 42, *б*). На них видно, что языкообразная частица в центре и частицы по краям содержат меньшее количество рения, чем самородный металл и в то же время большее количество кислорода, чем подложка.

Помимо частиц неправильной формы самородный рений окружен микрокристаллами и их сростками (рис. 43, *a*). Точечный анализ состава сферических ярких частиц (рис. 43, *б*) подтвердил, что они являются самородным рением. Спектр, полученный от окружающих кристаллов, содержал пики рения, кислорода и калия (рис. 43, *в*). Попытка осуществить количественный анализ отдельно лежащих кристалликов (рис. 44, *a*) при ускоряющем напряжении 8 кВ (рис. 44, *б*) позволила лишь установить отношение между рением и калием, равное, в пределах точности, один к одному. Оценить содер-

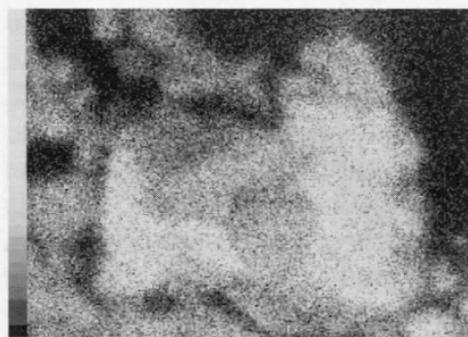
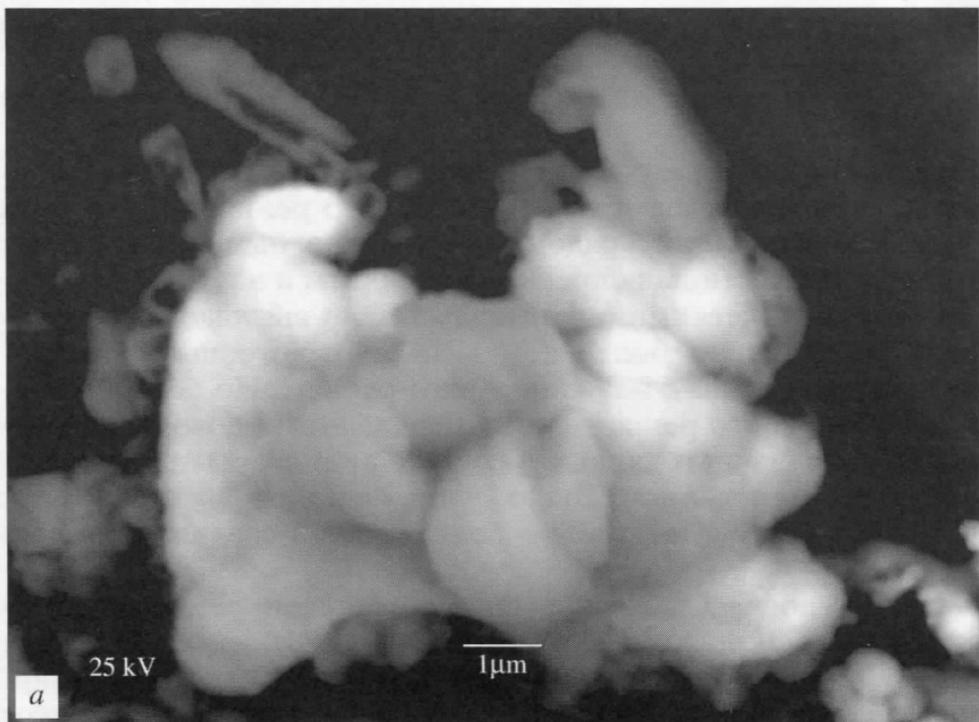


Рис. 42. “Луна-16”. Сросток оксида рения (более темный) с самородным рением (а), отраженные электроны; карта распределения рения и кислорода (б); рентгеновский спектр оксида рения (в)

жание кислорода не представлялось возможным из-за флуоресценции подложки.

Карты распределения кислорода, рения и калия (рис. 45) показали, что все эти три элемента фиксируются именно от частиц, имеющих кристаллический облик. Учитывая, что наиболее устойчивым соединением этих трех элементов является перренат калия $KReO_4$, имеющий отношение рения и калия как раз один к

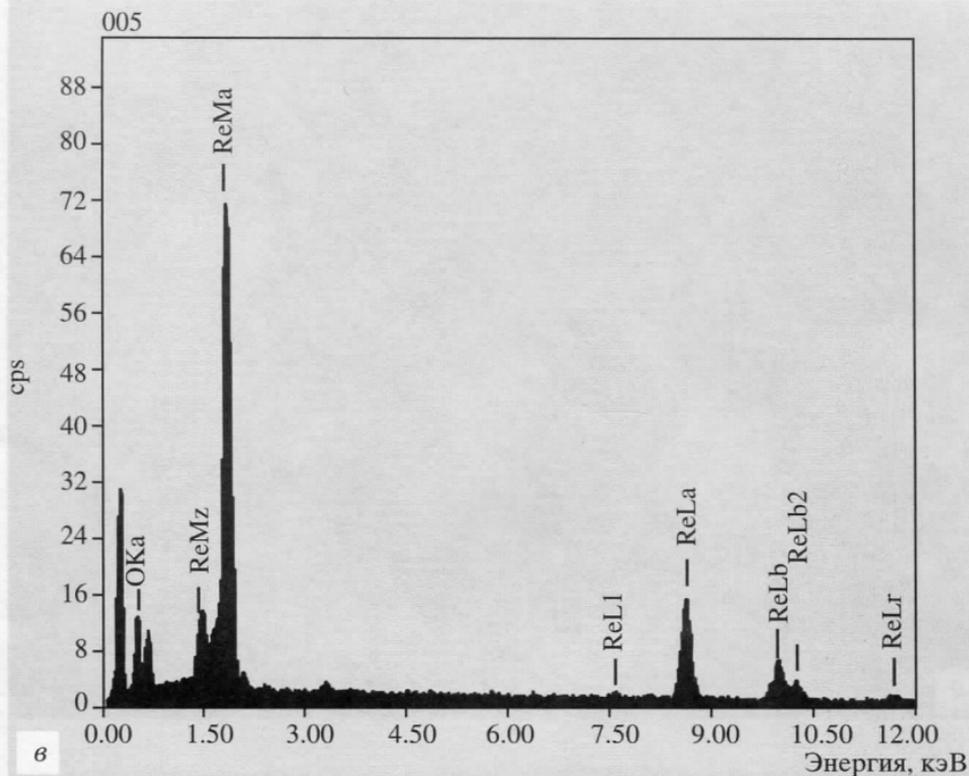


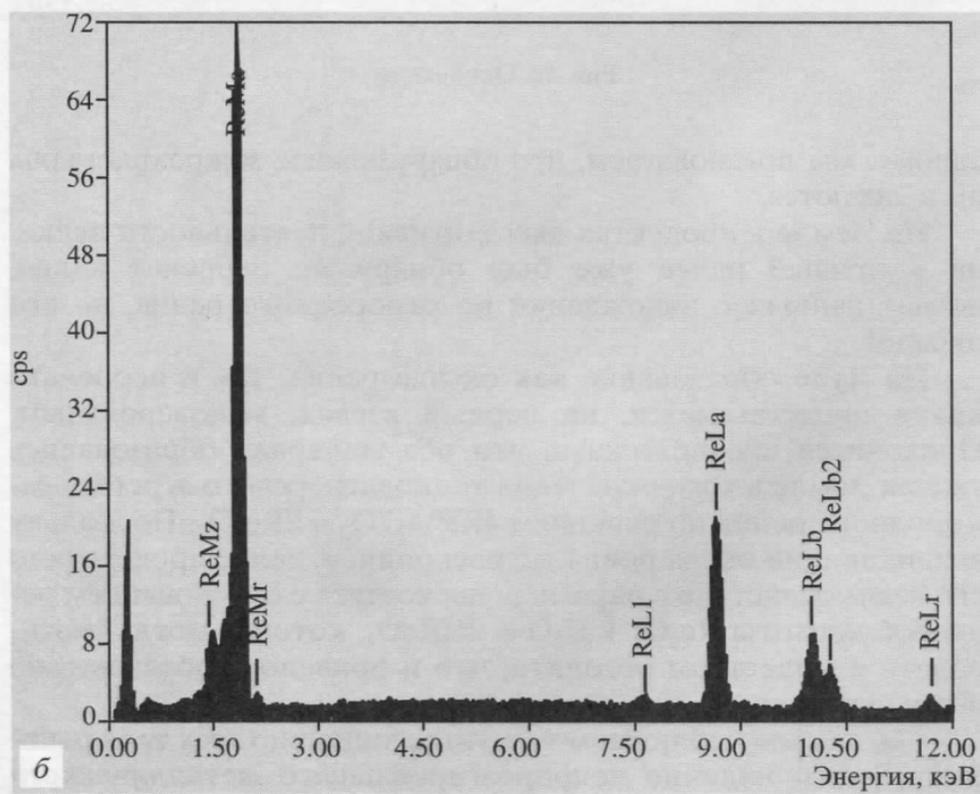
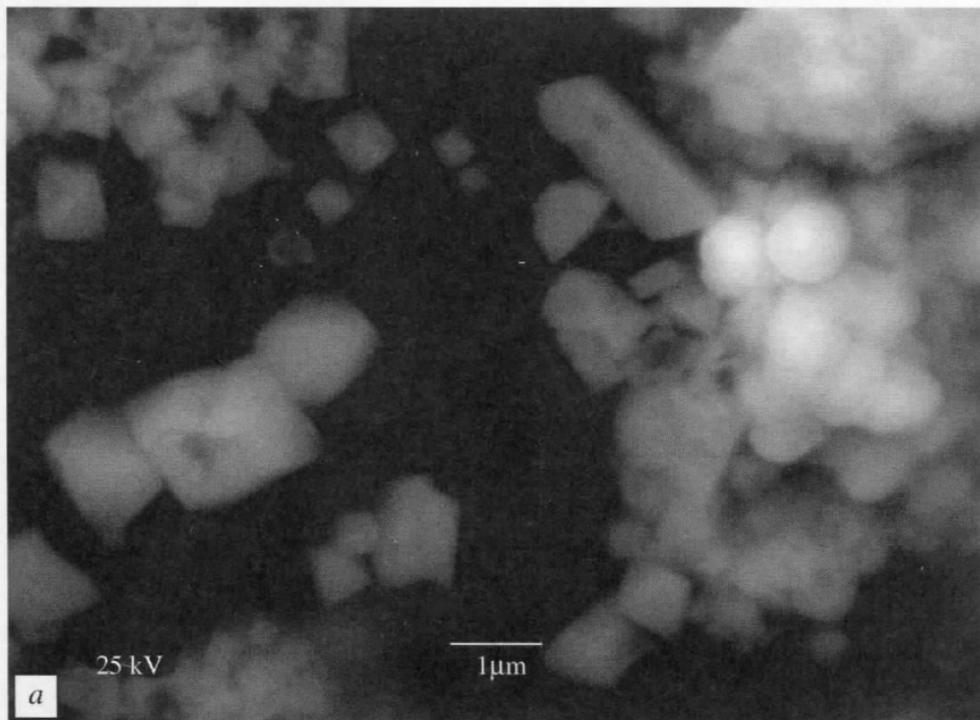
Рис. 42. Окончание

одному, мы предполагаем, что обнаруженные микрокристаллы им и являются.

На Земле в продуктах эксгалятивной деятельности вулкана Кудрявый ранее уже был обнаружен перренат калия, но нет данных о нахождении ни самородного рения, ни его оксидов.

На Луне образование как оксида рения, так и перрената калия представляется, на первый взгляд, маловероятным. Приходится предположить, что оба минерала образовались уже на Земле в ходе окисления тонкодисперсного агрегата самородного рения по реакциям $4\text{Re}^0 + 7\text{O}_2 = 2\text{Re}_2\text{O}_7$. Поскольку возникающий оксид рения гигроскопичен, далее происходило его взаимодействие с парами воды воздуха с образованием рениевой кислоты $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HReO}_4$, которая могла реагировать с веществом реголита, что и привело к образованию перрената калия.

Так как мы наблюдаем тесную ассоциацию всех трех рениевых фаз и наличие непрореагировавшего металлического



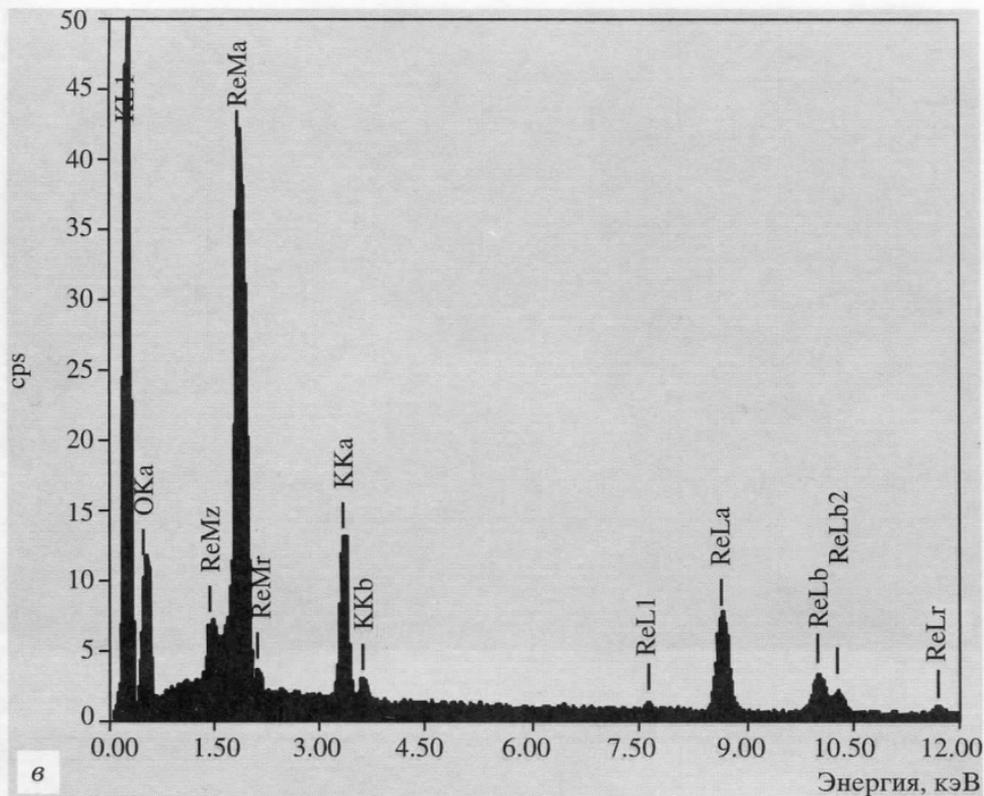


Рис. 43. “Луна-16”. Сросток перрената калия (более темный) с самородным рением, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр самородного рения (б); рентгеновский спектр перрената калия (в)

рения, приходится предполагать, что реакции, приведенные выше, еще продолжают. Однако за два года с момента обнаружения и диагностики частиц самородного рения внешний вид агрегатов этих трех фаз не изменился, а самородный рений, который должен бы послужить источником Re^0 , имеет сферическую, не разрушенную, форму частиц, что противоречит сделанному выводу. К тому же в их ближайшем окружении отсутствуют К-содержащие фазы, а избирательный транспорт калия на расстояние несколько сотен микрон выглядит слишком гипотетичным.

В качестве альтернативной гипотезы можно рассмотреть вариант лунного эксгальтативного происхождения перрената калия с одновременным низкотемпературным образованием сферических агрегатов самородного рения из нанокластеров. Рост же оксида рения (необязательно именно Re_2O_7 , стабиль-

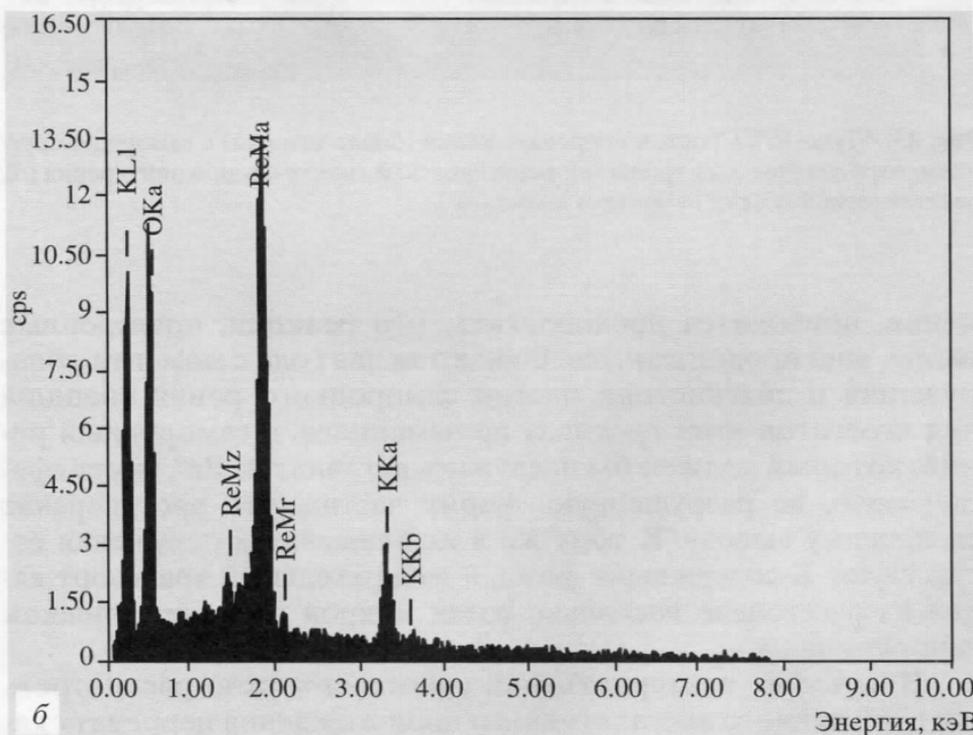
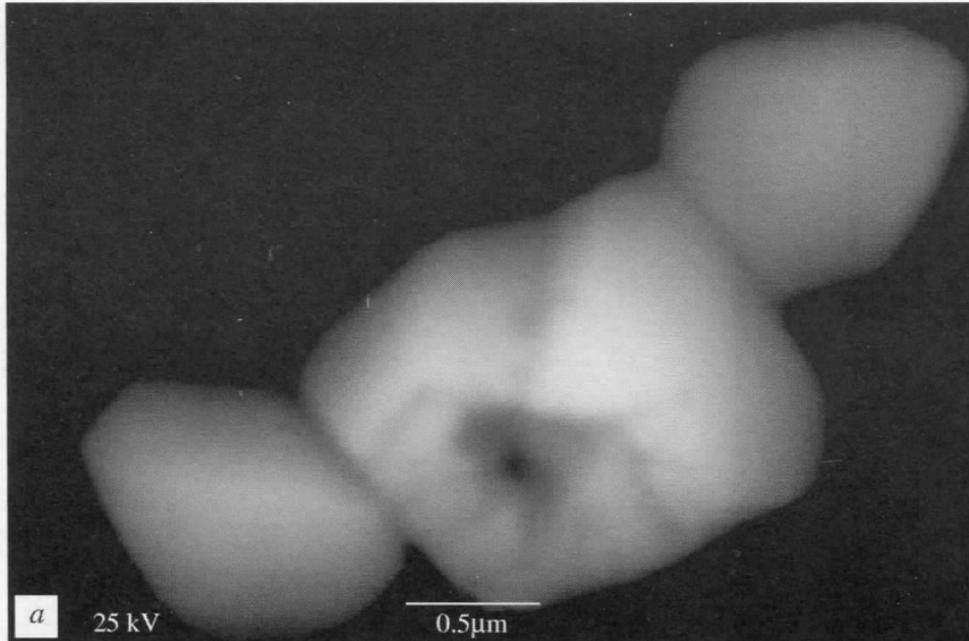


Рис. 44. “Луна-16”. Кристаллы перрената, отраженные электроны (а); рентгеновский спектр перрената калия при ускоряющем напряжении 8 кВ (б)

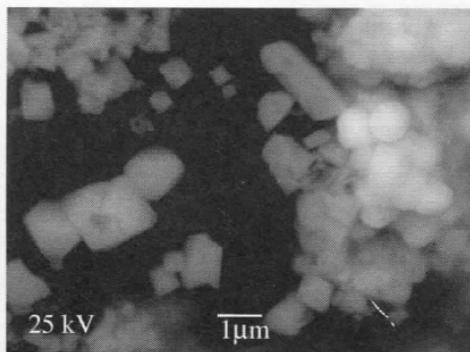


Рис. 45. “Луна-16”. Сростки перхлората калия (более темный) с самородным рением, отраженные электроны и карты распределения кислорода, калия и рения соответственно при ускоряющем напряжении 8 кВ

ным может быть, например, ReO_3) мог состояться как одновременно с образованием других рениевых фаз, так и при дальнейшем падении температуры. Такой процесс требует присутствия некоторого количества кислорода в газовом потоке на низкотемпературном этапе и полного его отсутствия при высоких температурах, что до сих пор не предполагалось в лунных условиях.

Обе эти гипотезы уязвимы для критики, и, видимо, установить истинный способ образования этих рениевых агрегатов удастся только после физико-математического моделирования соответствующих процессов.

2.6. Фосфаты

Монацит-(Ce), (Ce, La, Y, Th)[PO₄] [Богатиков и др., 2001; Карташов и др., 2006]

“Луна-20”

“Луна-24”

Выделение этого минерала размером ~2 мкм (рис. 46, а) встречается среди частиц К–Na полевого шпата в пробе грунта из Моря Кризисов (АС “Луна-24”). Рентгеновский энергодисперсионный спектр (рис. 46, б), зафиксированный от выделенной частицы, содержал как пики элементов редкоземельного минерала (P, Ca, REE, O), так и пики К–Na полевого шпата (Si, Al, K, Na, O). Данные количественного анализа позволили рассчитать формулу фосфата в виде, приведенном в табл. 3 (частица 1).

Таблица 3

Оксид	Частица				
	1	2	3	4	5
P ₂ O ₅	30.17	30.17	30.95	29.87	26.36
SiO ₂	–	–	–	0.18	1.30
ThO ₂	4.34	7.24	–	0.83	0.76
UO ₂	–	1.08	–	–	0.03
Y ₂ O ₃	–	–	8.61	–	1.11
La ₂ O ₃	14.14	13.04	10.72	21.78	16.51
Ce ₂ O ₃	33.67	28.77	25.67	36.70	30.08
Pr ₂ O ₃	2.19	3.04	1.92	1.56	4.30
Nd ₂ O ₃	12.77	13.06	12.24	9.08	14.91
Sm ₂ O ₃	1.79	1.83	3.27	–	4.09
Eu ₂ O ₃	–	–	2.03	–	0.36
Gd ₂ O ₃	–	–	2.79	–	1.55
Tb ₂ O ₃	–	–	–	–	0.13
Dy ₂ O ₃	–	–	1.36	–	0.33
Er ₂ O ₃	–	–	–	–	0.18
CaO	0.93	1.77	–	–	0.60
SUM	100.00	100.00	99.56	100.00	102.60
SumREE	64.55	59.74	68.61	69.12	73.55
Проба	Луна-24	Луна-20	Луна-20	Луна-24	Аполлон-11

1. ((Ce_{.48}La_{.21}Nd_{.18}Pr_{.03}Sm_{.02})_{.92}Ca_{.04}Th_{.04})_{1.00}[PO₄]
2. ((Ce_{.41}La_{.19}Nd_{.18}Pr_{.04}Sm_{.03})_{.85}Ca_{.07}Th_{.06}U_{.01})_{1.00}[PO₄]
3. (Ce_{.36}Y_{.18}Nd_{.17}La_{.15}Sm_{.04}Gd_{.04}Pr_{.03}Eu_{.03}Dy_{.02})_{1.00}[PO₄]
4. ((Ce_{.53}La_{.31}Nd_{.13}Pr_{.02})_{.99}Th_{.01})_{1.00}[(P_{.99}Si_{.01})_{1.00}O₄]
5. ((Ce_{.40}La_{.22}Nd_{.19}Pr_{.06}Sm_{.05}Y_{.02}Gd_{.02}REE_{.01})_{.97}Ca_{.02}Th_{.01})_{1.00}[(P_{.81}Si_{.05})_{.86}O_{3.61}]

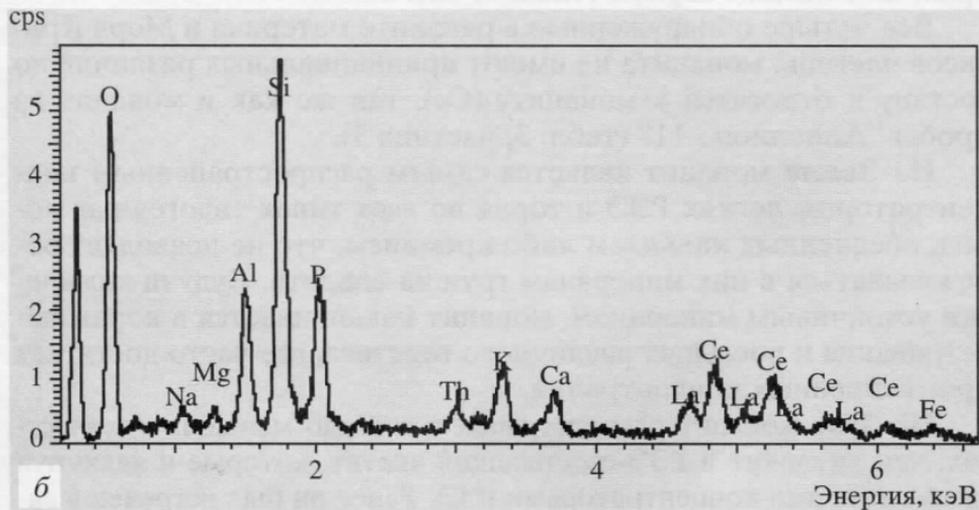
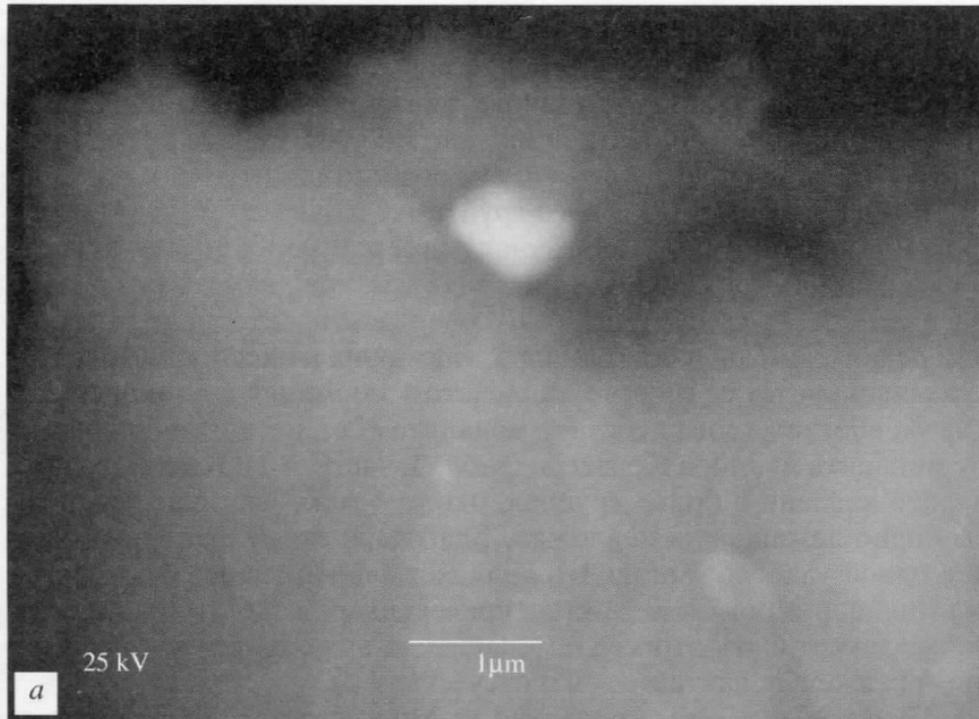


Рис. 46. “Луна-24”. Яркая в отраженных электронах частица в верхней части снимка (монацит) на силикатной матрице (а); рентгеновский спектр от нее (б)

Расчет формулы проводился с вычетом элементов матрицы, состав которой был зафиксирован в участке, близком к включению фосфата. По данным анализа указанный фосфат принадлежит группе монацита [Mandarino, Back, 2004]. Резкое преобладание в нем церия позволяет отнести его к монациту-(Ce).

В препарате материкового грунта АС “Луна-20” (рис. 47, а) на фрагменте самородного алюминия размером менее 10 мкм обнаружена яркая в отраженных электронах частица диаметром порядка 0.5 мкм. Спектр от нее (рис. 47, б) содержал характерный набор пиков редких земель, пики фосфора, алюминия и кислорода. Количественный расчет ее состава, за вычетом алюминия и нормировки к 100 %, соответствовал составу монацита-(Ce), несильно отличного от монацита из Моря Кризисов (табл. 3, частица 2). В этом же препарате найдена и более крупная, около 4 мкм, частица монацита, свободно лежащая на подложке. Благодаря этому факту только с нее одной удалось выполнить количественный анализ без использования нормировки. Ее состав, приведенный в табл. 3 (частица 3), также может быть отнесен к монациту-(Ce), несмотря на присутствие Y, тяжелых лантаноидов и отсутствие Th.

Позднее, в другом препарате из Моря Кризисов была найдена еще одна микронная частица монацита, не содержащая иттрия, но с низким торием (табл. 3, частица 4).

Все четыре обнаруженные в реголите материка и Моря Кризисов частицы монацита не имеют принципиальных различий по составу и относятся к монациту-(Ce), так же как и монацит из пробы “Апполлона-11” (табл. 3, частица 5).

На Земле монацит является самым распространенным концентратором легких РЗЭ и тория во всех типах эндогенных пород, обедненных кальцием либо кремнием, что не позволяет образовываться в них минералам группы эпидота. Будучи химически устойчивым минералом, монацит накапливается в корах выветривания и россыпях различного генезиса, где часто достигает промышленных концентраций.

На Луне монацит распространен в гораздо меньших количествах, чем витлокит и РЗЭ-содержащий апатит, которые и являются здесь главными концентраторами РЗЭ. Ранее он был встречен в виде вроска размером 10 × 3 мкм в геденбергите только в единственном образце грубозернистого базальта, аномально обогащенного апатитом, витлокитом, транквилитиитом и цирконолитом [Фрондел, 1978]. Таким образом, логично предположить, что встреченные нами образцы монацита являются поздним продуктом раскristализации лунных базальтоидов. При этом надо отметить, что монацит найден в пробах как материкового, так и морского грунта.

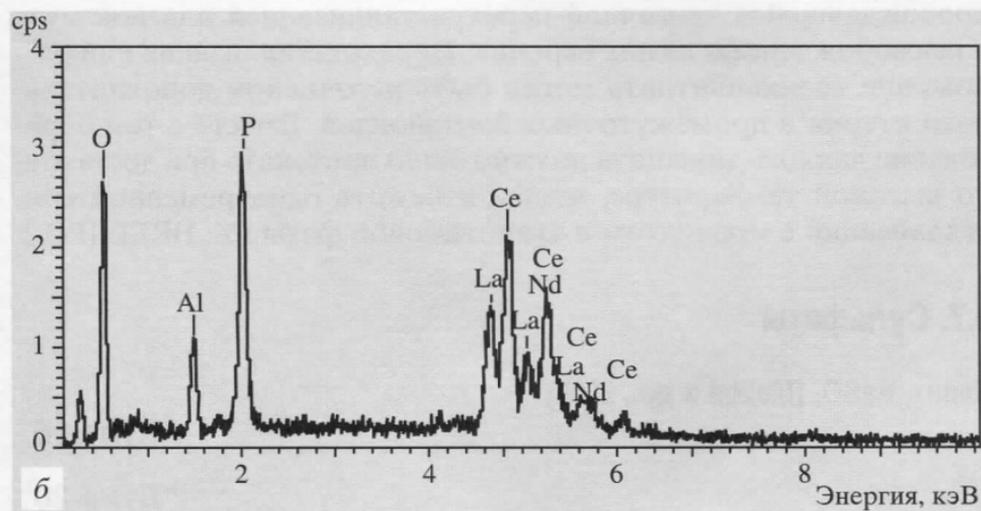
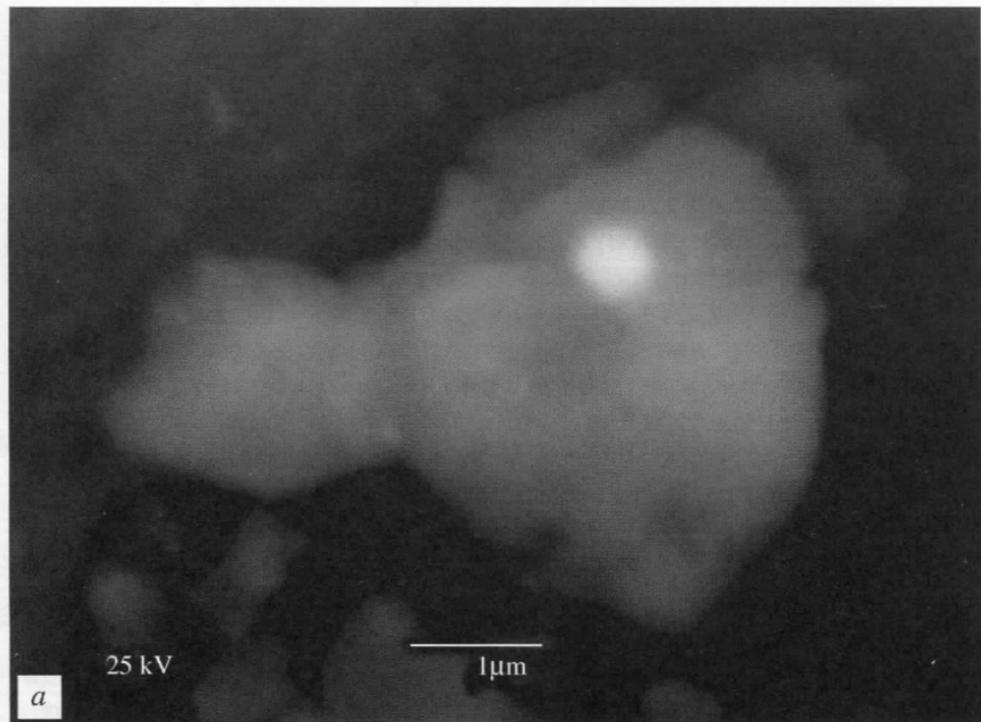


Рис. 47. “Луна-20”. Яркая в отраженных электронах частица монацита на частице самородного алюминия (а); рентгеновский спектр от нее (б)

По соотношению индивидуальных РЗЭ и тория в составе двух зерен монацита из материкового реголита можно сделать некоторые предположения об относительном времени их образования. Обилие тория в зерне (табл. 3, частица 2) однозначно свидетельствует о его магматическом происхождении, т.е. данный монацит кристаллизовался из остаточного базальтового расплава, обогащенного некогерентными элементами РЗЭ и Th. Его положение на частице самородного алюминия может говорить о том, что он был перемещен струей вулканического газа из более глубоких зон фумаролы. Исследования земного вулканизма свидетельствуют о том, что главным способом транспортировки РЗЭ в фумаролах является перенос пылевидных частиц собственно редкоземельных минералов, а не перенос в газовой фазе [Зеленский, 2003]. Другое зерно монацита (табл. 3, частица 3) из этой пробы реголита совсем не содержит тория и заметно обогащено иттрием и промежуточными РЗЭ, особенно европием. Первое обстоятельство может быть косвенным указанием на образование данного монацита из водного раствора. Второе – прямо указывает на более позднее по сравнению с первым зерном монацита время образования. Таким образом, второе зерно монацита могло образоваться в ходе метасоматической переработки (вероятно, с участием водных растворов) первичных базальтоидов, сопровождавшейся частичной перекристаллизацией плагиоклазов и высвобождением из них европия. Перекристаллизация или разложение транквилитиита могли быть источником дополнительного иттрия и промежуточных лантаноидов. Вместе с тем образование данного монацита должно было протекать при достаточно высокой температуре, чтобы избежать одновременной кристаллизации с монацитом и ксенотимовой фазы (Y, HREE)[PO₄].

2.7. Сульфаты

Барит, BaSO₄ [Мохов и др., 2006]

“Луна-16”

“Луна-20”

На поверхности одной из крупных частиц самородного алюминия (проба материкового грунта, АС “Луна-20”) в окружении микрочастиц гидроксихлорида алюминия и мелких выделений силикатов обнаружена плотная группа частиц, яркость которых в отраженных электронах существенно превышала яркость окружающих фаз и матричного алюминия (рис. 48, а). Рентгеновский

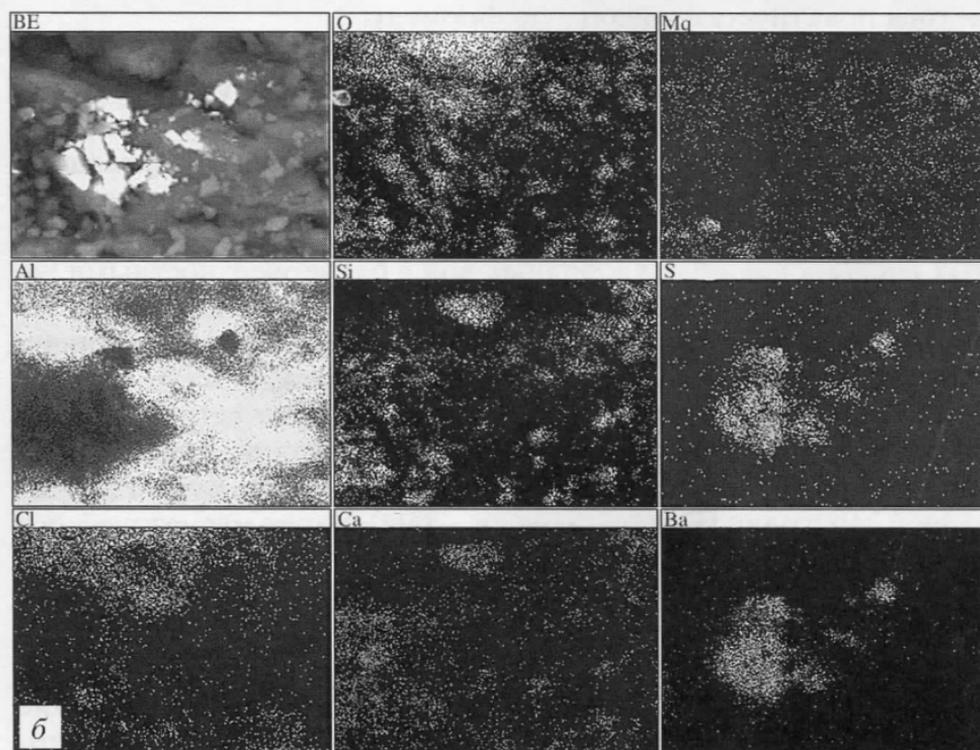
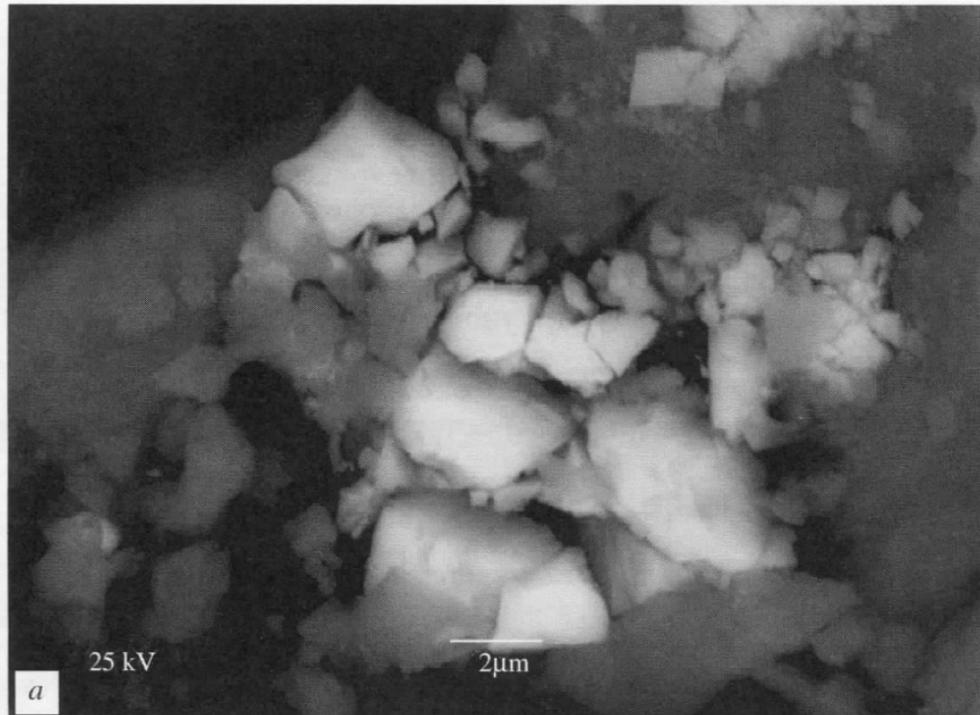
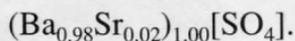


Рис. 48. “Луна-20”. Яркие в отраженных электронах частицы барита среди силикатных частиц на самородном алюминии (*a*); карта распределения элементов (*б*)

спектр от них содержал высокоинтенсивные пики Ba, S и O, пик Al средней интенсивности и незначительные пики Mg, Si, Cl и Ca. Пики малой интенсивности явно регистрировались от флуоресцентно возбуждаемых близко расположенных частиц силикатов и гидроксихлорида Al, пик алюминия фиксировался также от алюминиевой частички, на которой находились все анализируемые объекты. Соответственно в состав найденных ярких частиц явно входили Ba, S и O. Этот факт подтвержден непосредственно картинками распределения всех упомянутых элементов по площади (рис. 48, б).

Состав барита отличается высокой чистотой. Его анализ после вычета состава матрицы пересчитывается на формулу



Еще одна частица барита с явными кристаллическими очертаниями (рис. 49, а) обнаружена в пробе реголита из Моря Изобилия. В рентгеновском спектре от этой частички (рис. 49, б) пиков посторонних и примесных элементов также не наблюдается, а количественный расчет состава показал в пределах точности метода практически идеальную формулу.

На Земле барит – широко распространенный минерал гидротермалитов различного происхождения, температур и глубинности. Для его образования благоприятны обстановки с высокой фугитивностью кислорода, когда сера находится в окисленном состоянии. В противном случае отлагаются карбонаты или силикаты бария. Часто барит образуется в зонах смешения глубинных восстановленных хлоридных вод с близповерхностными насыщенными кислородом водами. Для магматических пород барит менее характерен. Тем не менее он является довольно типичным минералом ряда щелочных пород, прежде всего поздних низкотемпературных карбонатитов. Нами барит встречен в числе позднемагматических продуктов раскристаллизации агпайтовых редкометалльных гранитов массива Халдзан Бурэгтэг в западной Монголии [Коваленко и др., 2004]. Барит магматического происхождения образуется также при вулканических эксгаляциях в fumarолах. Будучи химически стойким и труднорастворимым в воде минералом, барит может накапливаться в корах выветривания.

На Луне, как и в случае с оксидами рения, возникновение барита представляется маловероятным. Можно предположить, что образование барита в образцах лунного реголита связано с гидролизом гипотетического нового минерала –

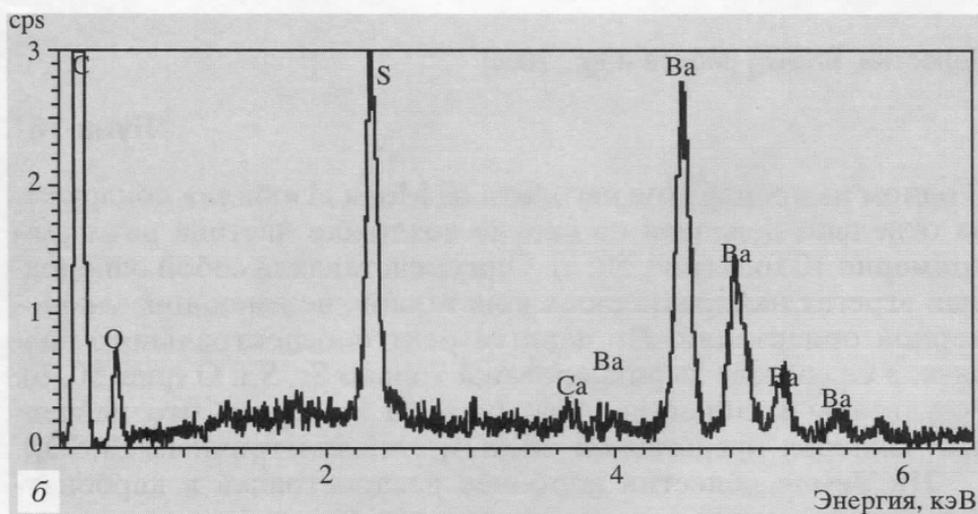
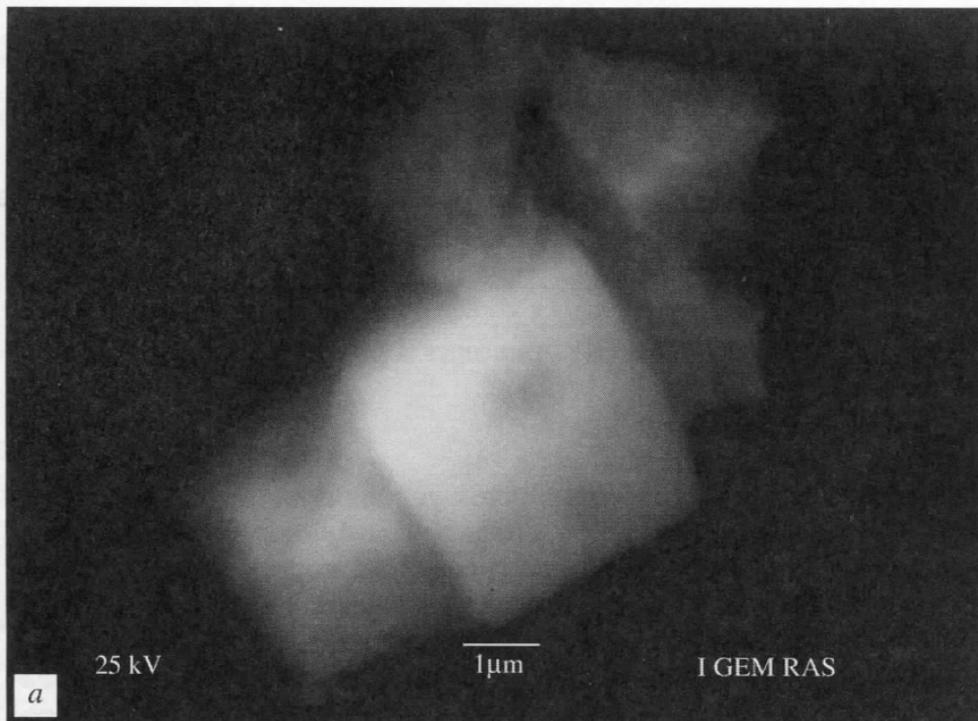
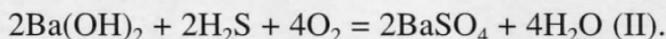
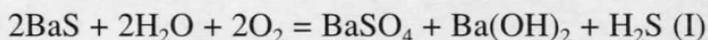
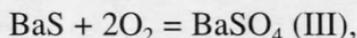


Рис. 49. "Луна-16". Частица барита (а); рентгеновский спектр от нее (б)

сульфида бария BaS – аналога ольдгамита CaS и найнинджерита MgS. Гидролиз этого минерала протекал в земных условиях при контакте с воздухом, насыщенным парами воды, по многостадийной реакции



Сумма реакций (I) и (II) приводит к реакции



которая, однако, напрямую в сухих условиях не идет. Происхождение протоминерала BaS может быть лунным вулканически-экспалятивным, либо, что менее вероятно, космогенным. Известно, что ольдгамит и найнинджерит являются характерными компонентами некоторых разновидностей хондритов.

Альтернативой может быть позднемагматическое образование барита в ходе раскристаллизации лунных базальтоидов повышенной щелочности или экспалятивное, по аналогии с земными фумаролами.

Целестин, Sr[SO₄] [Мохов и др., 2006]

“Луна-16”

В одном из препаратов реголита из Моря Изобилия обнаружена отдельно лежащая на скотче-подложке частица размером примерно 10 мкм (рис. 50, а). Она представляла собой однородный агрегат наноразмерных кристаллов, не имеющих закономерной ориентации. По данным рентгеноспектрального анализа, в ее составе зафиксированы только Sr, S и O (рис. 50, б). Результаты количественного расчета показали, что найденный минерал представлен чистым стехиометричным Sr[SO₄].

На Земле целестин наиболее распространен в карбонатных и сульфатных осадочных породах. Как и барит, он часто образуется в зоне смещения глубинных восстановленных хлоридных вод с близповерхностными насыщенными кислородом водами. Сравнительно часто целестин встречается в гидротермалитах, связанных с основными и средними породами повышенной щелочности, также характерен для поздних низкотем-

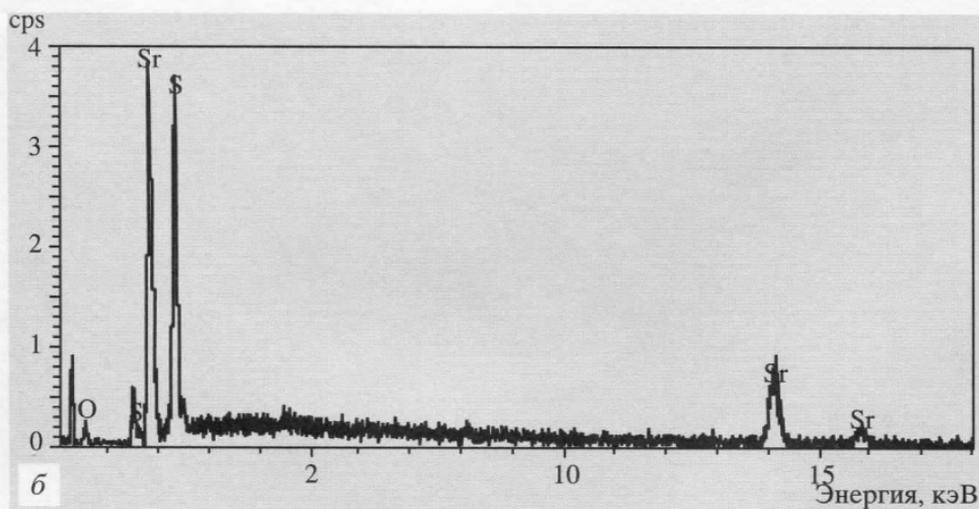
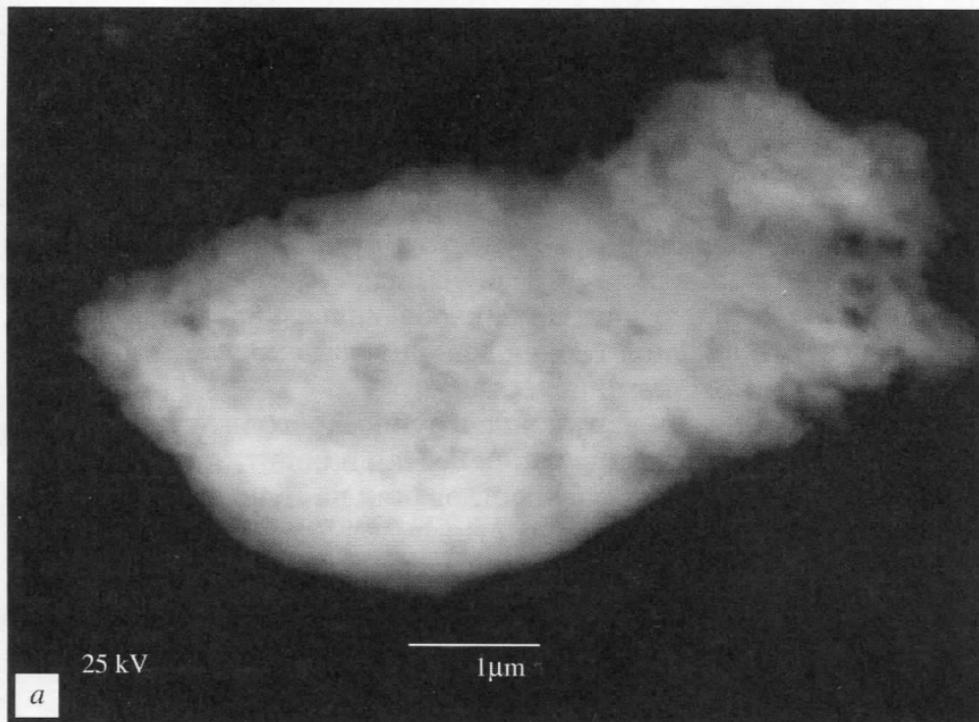


Рис. 50. “Луна-16”. Частица целестина (а); рентгеновский спектр от нее (б)

пературных гидротермально-метасоматических карбонатитов. Для образования целестина, так же как и барита, необходимы богатые кислородом условия с преобладанием сульфатной серы над сульфидной.

На Луне образование целестина по понятным причинам затруднено. Найденный нами минерал вероятнее всего, как и барит, образовался в результате гидролиза и окисления лунного протоминерала SrS в земных условиях по реакции $\text{SrS} + 2\text{O}_2 = \text{SrSO}_4$ с участием паров воды, как и для барита. В пользу этого предположения говорит и тонкоагрегатное строение наблюдаемого нами целестина.

Таким образом, обнаружение в лунном реголите таких обычных для Земли минералов, как целестин и барит, заставляет сделать выводы о вероятном существовании на Луне двух новых минералов – щелочно-земельных сульфидов SrS и BaS.

Выводы

Обращает на себя внимание факт наличия удивительно большого количества микрочастиц самородных металлов и сплавов в столь малых объемах изучаемых проб. При этом рядом фиксируются как тугоплавкие Mo и Re, так и легкоплавкие Pb, Sn, Sb. Микровыделения одних металлов, например молибдена и рения, обнаружены на удалении в сотни километров друг от друга. А молибден зафиксирован как в морском грунте (“Луна-16” – Море Изобилия и “Луна-24” – Море Кризисов), так и в материковом (“Луна-20”).

Одним из возможных объяснений такого положения вещей может служить низкотемпературное их отложение из потока газов. На первой стадии процесса в насыщенных тяжелыми элементами высокотемпературных магматогенных или возникших при импактных процессах газовых потоках в результате шокового сброса давления и температуры могут образовываться моноэлементные нанокластеры металлов. На второй стадии, обладая значительной поверхностной энергией, они способны соединяться с другими кластерами при существенно более низких температурах. Как отмечалось в литературе [Кучериненко, Страумал, 2004; Вульф, 1952], с понижением температуры форма диаграммы Вульфа, отражающей характер распределения поверхностной энергии, приобретает “облакоподобный” вид с очертаниями, зависимыми от структурных характеристик наночастицы. Таким образом, можно предположить, что при пониженных температурах нанокристаллы будут соединяться с подобными себе и имеющими подходящую по характеру распределения поверхностную энергию частицами. При этом они будут соединяться по принципу трехмерного “пазла” в определенных взаимных кристаллографических положениях.

Соответственно в интерстициях и трещинах пород на поверхности Луны, в условиях, близких к космическому вакууму, вполне может осуществляться непосредственный рост субмик-

ронных индивидов самородных металлов и сплавов из газовой фазы.

Подобный механизм теоретически обосновывается А.М. Асхабовым и М.А. Рязановым [1998]. Наряду с традиционными для Луны магматическим и импактным процессами подобная низкотемпературная быстротекущая аккреция обеспечивает возможность многократного повторения процесса при иных параметрах и составе исходного газа и может служить причиной образования большого количества разнообразных металлов и их композиций в виде микро- и наноразмерных индивидов.

Однако такой механизм, так же как и другие известные природные процессы, не в состоянии объяснить резкое фракционирование лантаноидов и образование описанных выше гадолиниевых минералов. Их происхождение пока не нашло удовлетворительного объяснения.

Стоит отметить факт образования в лунных условиях сплава олова с железом, не смешивающихся в земных природных процессах.

Такое количество находок металлов и их соединений в столь малом количестве проанализированного материала свидетельствует о гораздо более высоком их процентном содержании в лунном грунте по сравнению с земными породами. Все это говорит о том, что исходное вещество Луны было несколько иным, чем у Земли.

Другим удивительным фактом, обращающим на себя внимание, является полное отсутствие, несмотря на большой объем изученного материала, минералов платины и палладия, часто встречающихся на Земле среди тонкодисперсных рудных минералов пород раннего этапа ее развития. Возможно, находки таких минералов еще предстоит сделать.

В результате можно заключить следующее:

1. Наибольшей информативностью в плане минералогических исследований обладает самая тонкодисперсная фракция лунного грунта. Будучи частью реголита, эта фракция является наиболее представительной в минералогическом плане, сформированной из обломков самых различных лунных пород. А в силу размерных факторов она оказалась обогащена рудными и тяжелыми акцессорными минералами. Простая пробоподготовка образцов этой фракции к исследованиям сводит к минимуму вероятность загрязнения препаратов.

2. Некоторые из обнаруженных минералов (самородные рений, молибден, вольфрам, возможно, некоторые другие), видимо,

могут образовываться в ходе двухстадийного процесса, когда сначала в газовом потоке возникают наноразмерные кластеры металлов, которые потом агрегируются в микронные частицы путем низкотемпературной самосборки.

3. На Луне осуществлялись неизвестные в земных условиях процессы дифференциации лантаноидов, в частности гадолиния и церия.

4. Находка в лунном реголите таких обычных для Земли минералов, как целестин, барит, акаганеит и хлорсодержащие гидроксиды алюминия позволяет предположить существование на Луне экзотической безводной вулканическо-эксталятивной минерализации, представленной редкими или новыми минеральными фазами SrS , BaS , $AlCl_3$ и лавренситом $FeCl_2$, или допустить ограниченное участие кислорода при минеральном синтезе из газового потока.

5. Не получены однозначные данные о формировании поверхности Луны. Часть изученных минералов с большой вероятностью имели магматогенное происхождение, тогда как наиболее вероятными для образования других следует считать импактные факторы. Видимо, оба этих процесса играли существенную роль в образовании нынешнего облика Луны.

6. Большое количество тяжелых металлов в столь малых по объему пробах изученного лунного грунта, несопоставимо с аналогичным земным, свидетельствует о серьезных различиях в вещественном составе и, следовательно, в процессах образования Земли и Луны.

Литература

Асхабов А.М., Рязанов М.А. Кластеры “скрытой фазы” (кватароны) и зародышеобразование // Докл. РАН. 1998. Т. 362, № 5. С. 630–633.

Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др. Первая находка частиц металлического алюминия в лунном грунте // Докл. АН СССР. 1979. Т. 246, № 4. С. 958–961.

Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др. Акцессорные минералы стекловатых фрагментов “Луны-24” // Там же. 1979. Т. 248, № 4. С. 953–955.

Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Фрих-Хар Д.И. и др. О находке цинкистой меди в лунном грунте // Там же. 1981. Т. 256, № 5. С. 1212–1215.

Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Лубкин Е.Н. и др. Восстановленные формы элементов внутри минеральных зерен лунного реголита, исследование методом Оже-спектроскопии // Там же. 1982. Т. 267, № 5. С. 1208–1211.

Богатиков О.А., Фрих-Хар Д.И., Ашихмина Н.А. и др. Роль летучих компонентов в образовании горных пород Луны // Там же. 1979. Т. 247, № 2. С. 450–454.

Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. Первая находка самородного молибдена, сульфида серебра и твердого раствора железа и олова в лунном грунте // Геохимия. 2001а. № 6. С. 665–670.

Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. Новые находки рудных минералов в лунном грунте Моря Кризисов // Докл. РАН. 2001б. Т. 378, № 2. С. 230–232.

Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. Кадмийсодержащий вюрцит и эсколаит – новые рудные минералы в реголите АС “Луна-24” // Там же. 2001в. Т. 379, № 4. С. 524–527.

Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. Новые находки самородных металлов в лунном реголите из Моря Кризисов // Там же. 2002а. Т. 382, № 3. С. 371–373.

Богатиков О.А., Мохов А.В., Горшков А.И. и др. Процессы кристаллообразования оксихлоридов Fe и Al, обнаруженных в лунном грунте // Тез. X Нац. конф. по росту кристаллов. М., 2002б. С. 60.

Богатиков О.А., Мохов А.В., Горшков А.И. и др. Высокопробное Au, твердый раствор Cu–Zn–Au–Ag и самородный Mo в реголите АС “Луна-16” // Докл. РАН. 2002в. Т. 386, № 3. С. 1–4.

Богатиков О.А., Мохов А.В., Карташов П.М. и др. Селективно гадолиниевые минералы в лунном реголите из Моря Кризисов // Там же. 2004а. Т. 394, № 1. С. 81–84.

Богатиков О.А., Мохов А.В., Карташов П.М. и др. Микрочастицы рудных минералов, найденные в лунном реголите из Моря Изобилия: (Cu, Au, Ag)₄Zn, Ag, Au, Sn, Pb, Sb, Re, MoS₂, CdS, AuS, RhI₃ // Там же. 2004б. Т. 395, № 6. С. 803–807.

Бортников Н.С., Бородаев Ю.С., Вьяльсов Л.И., Мозгова Н.Н. Редкие минералы сурьмы и их парагенезисы в рудах месторождения Южного (Тетюхинский район, Южное Приморье) // Труды Минер. музея им. Ферсмана. 1975. Вып. 24. С. 3–13.

Виноградов А.П., Нефедов В.И., Урусов В.С., Жаворонков Н.М. Рентгено-электронное исследование лунного реголита из Морей Изобилия и Спокойствия // Докл. АН СССР. 1971. Т. 201, № 4. С. 957–960.

Виноградов А.П. Образование металлических ядер планет // Геохимия. 1975. № 10. С. 1476–1480.

Витязев А.В., Печерникова Г.В., Сафронов В.С. Планеты земной группы, происхождение и эволюция. М.: Наука, 1991. 296 с.

Вульф Ю.В. Избранные работы по кристаллографии и кристаллофизике. М.; Л., 1952.

Галимов Э.М. Проблема происхождения Луны: Основные направления геохимии. М.: Наука, 1995. С. 8–43.

Главатских С.Ф. Самородные металлы и интерметаллические соединения в продуктах эксгаляций БТТИ (Камчатка) // Докл. АН СССР. 1990. Т. 313, № 2. С. 433–437.

Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 519 с.

Гончарова Т.Я. О природном металлическом цинке // Зап. ВМО. 1959. Т. 488, № 4. С. 458–459.

Горшков А.И., Богданов Ю.А., Сивцов А.В. и др. Минеральный состав продуктов коррозии корпуса судна “Титаник” // Докл. РАН. 1993. Т. 330, № 2. С. 237–240.

Зеленский М.Е. Транспорт элементов и условия минералообразования в зонах разгрузки высокотемпературных фумарол на вулкане Мутновский: Автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. Новосибирск, 2003.

Карпенко В.Ю., Тищенко А.И. Находка эсколаита в алевропесчаниках урзугской свиты Северо-Западного Беломорья // Минер. журн. 1992. Т. 14, № 1. С. 93–96.

Карташов П.М., Богатиков О.М., Мохов А.В. и др. Монациты Луны // Докл. РАН. 2006. Т. 407, № 6. С. 814–818.

Коваленко В.И., Ярмолюк В.В., Сальникова Е.Б. и др. Халдзан-Бурегтейский массив щелочных и редкометалльных магматических пород: строение, геохронология и геодинамическое положение в каледонидах Западной Монголии // Петрология. 2004. Т. 12, № 5. С. 467–494.

Кулик Л.А. Самородное железо // Минералы СССР. М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1940. Т. 1. С. 32–42.

Кусков О.Л., Кронрод В.А. Модель химической дифференциации Луны // Там же. 1998. Т. 6. С. 615–633.

Кучериненко Я.В., Страумал Б.Б. Диаграммы поверхностной энергии и энергии межзеренных границ // Сб. X съезда Рос. минерал. о-ва. СПб., 2004. С. 28–29.

Лапина М.И., Мохов А.В. Методика подготовки эталонов для просвечивающей, растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа // Изв. РАН. Сер. физ. 1995. Т. 59, № 2. С. 38–41.

Магазина Л.О., Самотоин Н.Д., Знаменский В.С. Кадмий-содержащий вюрцит из фумарольного поля вулкана Кудрявый (о. Итуруп) по данным ана-

литической электронной микроскопии // Докл. РАН. 1996. Т. 348, № 2. С. 228–231.

Минералогия Восточной Сибири на пороге XXI века / Ред. А.А. Конев. М.: Интермет инженеринг, 2001. 239 с.

Минералы: Справочник: Самородные элементы, интерметаллические соединения, карбиды, нитриды, фосфаты, антимониды, висмутиды, сульфиды, селениды, теллуриды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. 616 с.

Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 863 с.

Молошаг В.П., Вахрушева Н.В., Гуляева Т.Я. Первая находка эсколаита в хромовых рудах Урала // Ежегодник, 1995 / Ин-т геологии и геохимии им. А.Н. Заврицкого. Екатеринбург, 1996. С. 147–148.

Мохов А.В., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др. Методики исследования тонкодисперсных фаз лунного реголита // Тез. XRD&CCM-15. СПб., 2003. С. 362.

Мохов А.В., Богатиков О.А., Карташов П.М. и др. Оксид рения, перренат калия, гидроксихлориды железа и алюминия, барит и целестин в лунном реголите // Докл. РАН. 2006. Т. 407, № 5. С. 654–659.

Нефедов В.И., Сальнь Я.В., Сергушин И.П. и др. Свойство неокисленности ультрадисперсных форм простых веществ, находящихся на поверхности космических тел. Открытие № 219, СССР, 1982 г.

Новгородова М.И., Цепин А.И., Дмитриева М.Т. Цинкистая разновидность самородной меди // Зап. ВМО. 1979. Т. 108, вып. 2. С. 212–216.

Новгородова М.И. Самородные металлы в гидротермальных рудах. М.: Наука, 1983. 287 с.

Новгородова М.И. Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия. М.: ВИНТИ, 1994. Т. 29. 153 с.

Новгородова М.И., Недашковская Н.Н., Рассказов А.В. и др. Самородный вольфрам с включениями оксида иттрия из аллювия реки Большая Поляя (Приполярный Урал) // Докл. РАН. 1995. Т. 340, № 5. С. 681–684.

Олейников Б.В., Округин А.В., Лескова Н.В. Петрологическое значение находок самородного алюминия в базитах // Докл. АН СССР. 1978. Т. 243, № 1. С. 191–194.

Олейников Б.В., Округин А.В., Новгородова М.И. и др. Алюминий, новый минерал класса самородных элементов // Зап. ВМО. 1984. Т. 113, № 2. С. 210–215.

Панков В.Н., Олейников Б.В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 270, № 6. С. 1467–1470.

Рафальсон М.Б., Сорокин Н.Д. Определение самородного рения в вольфрамитах методом локального рентгеноспектрального анализа // Вопр. геохимии и типоморфизма минералов. 1976. Вып. 1. С. 62–66.

Рингвуд А.Е. Происхождение Земли и Луны. М.: Недра, 1982. 293 с.

Таусон В.Л., Чернышов Л.В. Исследование фазовых соотношений и структурных особенностей смешанных кристаллов в системе ZnS–CdS // Геохимия. 1977. № 9. С. 1299–1311.

Фрондел Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 333 с.

Шарков Е.В., Богатиков О.А. Ранние этапы тектономагматического развития Земли и Луны: Сходство и различия // Петрология. 2001. Т. 9, № 2. С. 115–138.

Яковлев О.И., Колотов В.П., Догадкин Н.Н. и др. К вопросу о фракционировании элементов при ударном испарении аноксидных пород на Луне // Геохимия. 2004. Т. 12. С. 1319–1323.

- Bykova E.Yu., Berlepsch P., Kartashov P.M.* et al. Vergasovaite $\text{Cu}_3\text{O}[(\text{Mo}, \text{S})\text{O}_4][\text{SO}_4]$, a new copper-oxy-molybdate-sulfate from Kamchatka // *Sweiz. Miner. Petrogr. Mitt.* 1989. Bd. 78, N 6. S. 479–488.
- Deliens M., Piret P.* Bijvoetite-(Y) et lepersonnite-(Gd), carbonates hydrates d'uranyle et de terres rares de Shinkolobwe // *Zaire, Can. Miner.* 1982. Vol. 20, N 2. P. 231–238.
- FrondeJ.W.* Lunar Mineralogy. N. Y.: Wiley-Interscience, 1975. 332 p.
- Gay P., Bancroft G.M., Brown M.G.* // *Proc. Apollo XI Lunar Sci. Conf.* 1970. Vol. 1. P. 481–498.
- Goldstein J.I., Henderson E.P., Yakowits H.* Investigation of lunar metal particles // *Geochim. et Cosmochim. Acta. Suppl.* 2. Vol. 1. 1970. P. 186–187.
- Gores A.E., Nagel K., Dominik B., Ramdohr P.* Type A Ca-, Al-rich inclusions in Allende meteorite: Origin of the Perovskite-Fassaite Synplectite Around Rhönite and Chemistry and Assemblages of the Refractory Metals (Mo, W) and Platinum Metals (Ru, Os, Ir, Re, Rh, Pt) // *Meteoritics.* 1977. Vol. 12. P. 215–216.
- Hurlbut C.S.* The wurtsite-greenockite series // *Amer. Miner.* 1957. Vol. 42, N 3–4. P. 184–190.
- Jeffries H.* The Earth. 2nd ed. L.: Cambridge Univ. Press, 1929.
- Mandarino J.A., Back M.E.* Fleisher's glossary of mineral species, 2004. Tucson: Miner. Rec. Inc., 2004. P. 310.
- McKay et al.* *Geochim. Cosmochim. Acta. Suppl.* 4. 1973. P. 814–818.
- New mineral reviews. IMA N 94-047 // *Canad. Miner.* 1995. Vol. 33. P. 691.
- Papike J.J., Ryder G., Shearer C.K.* Lunar samples // *Rev. Miner. Soc. America.* 1998. Vol. 36: Planetary Materials. P. 5-1–234.
- Peck W.H., Valley J.W., Wilde S.A., Graham C.M.* Oxygen isotope ratios and rare earth elements in 3.3. to 4.4 Ga zircons: ion microprobe evidence for high $\delta^{18}\text{O}$ continental crust in the Early Archean // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2001. Vol. 65. P. 4215–4229.
- Seredin V.V.* Rare earth element-bearing coals from the Russian Far East deposits // *Intern. J. Coal Geol.* 1996. Vol. 30, N 1/2. P. 101–129.
- Snyder G.A., Neal C.R., Taylor L.A., Halliday A.N.* Processes involved in the formation of magnesian-suit plutonic rocks from the highlands of the Earth's Moon // *J. Geophys. Res.* 1995. Vol. 100, N E5. P. 9365–9388.
- Tarasov et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. Suppl. 4. P. 345–347.

Содержание

Введение	3
Сравнительное изучение эволюции Земли и Луны	7
1. Краткий обзор ранее найденных на Луне минералов	13
<i>1.1. Самородные металлы и сплавы</i>	<i>13</i>
Камазит, (α -Fe) или α -(Fe,Ni) [Фрондел, 1978]	13
Тэнит, (γ -Fe) [Фрондел, 1978]	14
Медь, Cu [Фрондел, 1978]	15
Олово, Sn [Фрондел, 1978]	15
Никель, Ni [Фрондел, 1978]	15
Графит, C [Фрондел, 1978]	15
Цинкистая медь, (Cu,Zn) [Ашихмина и др., 1981]	16
Латунь, Cu_3Zn [Фрондел, 1978]	16
<i>1.2. Сульфиды</i>	<i>16</i>
Троилит, FeS [Фрондел, 1978]	16
Макинавит, (Fe,Ni) $_{1+x}S$ [Фрондел, 1978]	17
Пентландит, (Fe,Ni) $_9S_8$ [Фрондел, 1978]	17
Халькопирит, $CuFeS_2$ [Фрондел, 1978]	17
Кубанит, $CuFe_2S_3$ [Фрондел, 1978]	17
Борнит, Cu_5FeS_4 [Фрондел, 1978]	17
Сфалерит, ZnS [Фрондел, 1978]	18
Нининджерит, MgS [Фрондел, 1978]	18
<i>1.3. Фосфиды и карбиды</i>	<i>18</i>
Шрейберзит, (Fe,Ni,Co) $_3P$ [Фрондел, 1978]	18
Когенит, (Fe,Ni) $_3C$ [Фрондел, 1978]	18
Муассанит, SiC [Фрондел, 1978; Ашихмина и др., 1979]	18
Карбид алюминия, Al_4C_3 [Фрондел, 1978]	19
<i>1.4. Хлориды</i>	<i>19</i>
Галит, NaCl и сильвин, KCl [Ашихмина и др., 1979]	19
<i>1.5. Оксиды</i>	<i>19</i>
Рутил, TiO_2 [Фрондел, 1978]	19
Бадделеит, ZrO_2 [Фрондел, 1978]	20
Ильменит, $FeTiO_3$ [Фрондел, 1978]	20
Шпинели: хромит, $FeCr_2O_4$, ульвошпинель, $FeTiO_4$, (герцинит, $FeAl_3O_4$) [Фрондел, 1978]	20
Армолколит, $(Mg,Fe)Ti_2O_5$ [Фрондел, 1978]	20
Цирконолит (циркелит), $(Ca, Fe)(Zr, Ce)(Ti, Nb)_2O_7$ [Фрондел, 1978] ...	21
Оксиды железа, $FeO(OH)$ [Фрондел, 1978]	21
Акаганеит, β - $FeOOH$ [Ашихмина и др., 1979]	21
<i>1.6. Фосфаты</i>	<i>22</i>
Монацит, $(Ce, La, Y, Th)PO_4$ [Фрондел, 1978]	22
Апатит, Се-апатит, $Ca_5(P,Si)_3O_4(F,Cl)$ [Фрондел, 1978]	22
Витлокит, $Ca_9Mg[PO_3OH][(P,Si)_6O_4]$ [Фрондел, 1978]	22

1.7. <i>Силикаты</i>	23
Торит, Th[SiO ₄] [Фрондел, 1978]	23
Циркон, Zr[SiO ₄] [Фрондел, 1978]	23
Титанит, CaTi[SiO ₄]O [Фрондел, 1978].....	23
Транквилитит, Fe ₈ (Zr, Y) ₂ Ti ₃ Si ₃ O ₂₄ [Фрондел, 1978]	23
Неидентифицированные Fe + Ti + Zr-, Zr + Th-; Zr + Ti-; Zr + U-фазы [Фрондел, 1978]	24
1.8. <i>Сомнительные минералы</i>	24
Молибденит, MoS ₂ [Фрондел, 1978]	24
Талнахит, Cu ₉ (Fe,Ni) ₉ S ₁₆ [Фрондел, 1978]	24
Халькозин, Cu ₂ S [Фрондел, 1978]	24
2. Новые находки лунных минеральных фаз	25
2.1. <i>Самородные металлы и сплавы</i>	28
Самородное железо, Fe [Богатиков и др., 2001a]	28
Самородный алюминий, Al [Ашихмина и др., 1979, 1982]	30
Самородный цинк, Zn [Богатиков и др., 2002]	33
Самородный рений, Re [Богатиков и др., 2002, 2004]	34
Сросток самородных олова, свинца и золота [Богатиков и др., 2004]	39
Самородный молибден, Mo [Богатиков и др., 2001a]	42
Самородный вольфрам, W	45
Самородное золото, Au [Богатиков и др., 2001a]	49
Самородное серебро, Ag [Богатиков и др., 2004]	51
Самородная сурьма, Sb [Богатиков и др., 2004]	53
Самородный церий, Ce [Богатиков и др., 2002]	55
Твердый раствор Cu, Zn, Au и Ag [Богатиков и др., 2001a]	57
Сплав Fe ₃ Sn [Богатиков и др., 2001a]	62
Сплав железа, хрома и никеля, Fe ₇₃ Cr ₁₆ Ni ₁₁ [Богатиков и др., 2001] ...	64
2.2. <i>Сульфиды</i>	66
Сульфид Fe, Ni и Co, пентландит (?) [Богатиков и др., 2001]	66
Сульфид меди	68
Вюртцит (?), (Zn, Cd)S [Богатиков и др., 2001-2]	70
Гриноцит (?), CdS (?) [Богатиков и др., 2004]	72
Сульфид серебра, Ag ₂ S [Богатиков и др., 2001]	74
Молибденит, MoS ₂ [Богатиков и др., 2004]	76
Сульфид золота, AuS [Богатиков и др., 2004]	78
2.3. <i>Иодиды</i>	80
Иодид родия, RhI ₃ [Богатиков и др., 2004]	80
2.4. <i>Гидроксихлориды</i>	82
Гидроксихлориды алюминия, AlO(OH,Cl) и железа, FeO(OH,Cl) [Богатиков и др., 2002б]	82
2.5. <i>Оксиды</i>	89
Эсколаит, Cr ₂ O ₃ [Богатиков и др., 2001-2]	89
Ульвошпинель, (Ti,Cr)Fe ₂ O ₄ [Богатиков и др., 2001a]	94
Гадолиниевые минералы [Богатиков и др., 2004]	96
Оксид рения, Re _n O _m и перренат калия, KReO ₄ [Мохов и др., 2006].....	101
2.6. <i>Фосфаты</i>	108
Монацит-(Ce), (Ce, La, Y, Th)[PO ₄] [Богатиков и др., 2001; Карташов и др., 2006]	108
2.7. <i>Сульфаты</i>	112
Барит, BaSO ₄ [Мохов и др., 2006]	112
Целестин, Sr[SO ₄] [Мохов и др., 2006]	116
Выводы	119
Литература	122

Научное издание

Мохов Андрей Владимирович
Карташов Павел Михайлович
Богатиков Олег Алексеевич

ЛУНА
под микроскопом
Новые данные
по минералогии Луны
Атлас

Утверждено к печати
Ученым советом
Института геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии РАН

Зав. редакцией *М.В. Грачева*
Редактор *Л.В. Филиппова*
Художник *Е.А. Шевейко*
Художественный редактор *Ю.И. Духовская*
Технический редактор *М.К. Зарайская*
Корректор *Е.А. Желнова*

Подписано к печати 20.11.2006
Формат 60 × 90^{1/16}. Гарнитура Таймс
Печать офсетная
Усл.печ.л. 8,0. Усл.кр.-отт. 8,5. Уч.-изд.л. 8,5
Тип. зак. 5008

Издательство “Наука”
117997, Москва, Профсоюзная ул., 90
E-mail: secret@naukaran.ru
www.naukaran.ru

ППП “Типография “Наука”
121099, Москва, Шубинский пер., 6