

На правах рукописи

Мохов Андрей Владимирович

**Новые ультрадисперсные минеральные  
фазы лунного реголита по данным  
аналитической электронной микроскопии**

25.00.05

Минералогия, кристаллография

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора  
геолого-минералогических наук

Москва 2009

Работа выполнена в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН

Научный консультант академик РАН Урусов Вадим Сергеевич

Официальные оппоненты:

чл.-корр. РАН Вотьяков Сергей Леонидович, ИГГ УрО РАН, Екатеринбург

д. г.-м. наук Боруцкий Борис Евгеньевич, ИГЕМ РАН, Москва

д. г.-м. Гаранин Виктор Константинович, МГУ, Москва

Ведущая организация: Геологический институт Коми филиала РАН

Защита состоится 10 июня 2009 г. в 14:00

на заседании диссертационного совета Специализированного совета Д 002.122.02 при Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ) РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИГЕМ РАН, Москва

Автореферат разослан" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2009 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Тарасов Н.Н.

## **Введение**

### **Актуальность.**

В настоящее время Луна является наиболее изученным после Земли планетным телом. Пик интереса к сравнительному изучению Земли и Луны приходился на 1970-е годы, когда Советским Союзом и США были осуществлены крупномасштабные космические проекты. В результате полетов 6-ти американских пилотируемых кораблей - Аполлон-11, 12, 14, 15, 16 и 17 (1969-1972 гг.) и 3-х советских автоматических возвращаемых станций - Луна-16, 20 и 24 (1970-1976 гг.) на Землю было доставлено порядка 380 кг лунного вещества, из которых около 325 грамм - 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 [Лунный грунт из Моря Изобилия, 1978], [Грунт из материкового района Луны, 1979], [ Лунный грунт Моря Кризисов, 1980], [ J.W. Frondel, 1975]. 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, позволяют восстановить роль эндо- и экзогенных факторов при минералообразовании на Луне.

По результатам первоначальных исследований возобладала точка зрения, что формирование поверхности Луны, в отличие от Земли, происходило не за счет внутренних, а за счет внешних процессов, связанных с падением крупных метеоритов. Именно в связи с их падением связывают образование многих металлических фаз, в частности самородных кремния и титана [Диков Ю.П. и др., 1977], фракционирование и образование восстановленных пленок [Яковлев О.И. и др., 1972; Базилевский А.Т. и др., 1982; Герасимов М.В. и др., 2003]. В качестве альтернативного восстановительного процесса рассматривается протонная бомбардировка солнечным ветром [Виноградов А.П. и др., 1979]. Более того, эти представления экстраполируются на результаты изучения таких планет, как Венера и Марс, особенности строения и развития которых до сих пор также объясняются падением на их поверхность крупных метеоритов. Однако, возобновившиеся в последние годы исследования лунного грунта с использованием аналитической аппаратуры последнего поколения, дают основание для серьезного дополнения устоявшейся теории приданием большей значимости магматизму в формировании облика нашего спутника. Нельзя также сбрасывать со счетов наличия ранее неизвестных процессов и механизмов минералообразования.

Отсутствие нового минерального материала с Луны привело к некоторому снижению интереса к вопросам минералогии ближайшего Земного соседа. Однако, возврат к аппаратурным исследованиям лунного грунта, доставленного более 20 лет назад советскими автоматическими лунными 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 [J.W. Frondel, 1975]. Особенно результативными оказались поиски в лунном реголите ультрадисперсных минеральных фаз.

При этом, как оказалось, наибольшую информативную ценность представляют микронные и наноразмерные выделения фаз-аналогов акцессорных и рудных минералов, металлов и их соединений. Ранее этот круг объектов пристально не изучался в виду недостаточной локальности исследовательской аппаратуры и теперь именно на них и было сосредоточено основное наше внимание. Основное количество тонкодисперсного материала представлено силикатами и самородным железом, количество которого в этой фракции весьма 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 уже было обнаружено свыше пяти десятков новых различных микро- и наноразмерных выделений минеральных фаз, зачастую не существующих в макроформах и, во многих случаях, не имеющих земных аналогов.

Полки книжных магазинов в последнее время полны популярными книжками, посвященных нанотехнологиям. Количество ссылок на научные публикации в поисковых системах на запрос "нанотехнология" исчисляется сотнями тысяч. Однако на запрос "наноминералы" в русскоязычном Интернете найдено лишь десятки ссылок, а в англоязычном – и того меньше. Такой перекося закономерен: лишь в последние годы стало ясно, что необычные свойства наночастиц свойственны не только искусственно синтезированным материалам, но и природным минеральным объектам.

Необычность наноразмерных частиц отмечали уже давно, а в 40-х – 60-х годах приступили к планомерному изучению их свойств [Намакер Н.С., 1937; Белов А.Н., 1950; La Mer V.K. and Dinegar R.H., 1950; Берестенева З.Я. и др., 1955; Щукин Е.Д. и Ребиндер П.А., 1958; Морохов И.Д. и др., 1981]. Позднее интенсивность этих исследований стремительно возрастала. Можно упомянуть работы [Parks G., 1965; Русанов А.И. и др., 1968; Буянов Р.А. и Криворучко О.П., 1976; Морохов И.Д. и др., 1981; Livage J., 1986; Zhang H. and Banfield J.F., 1988; Makato T., 1999]. В 21 веке количество работ по этой тематике возросло лавинообразно, и даже нет смысла приводить какие-либо ссылки.

В результате можно выделить важнейшие особенности наноразмерных частиц:

- ✓ избыточная поверхностная энергия;
- ✓ пониженные температуры плавления и конденсации;
- ✓ совершенство структуры;
- ✓ повышенная прочность и агрегативная устойчивость;
- ✓ модифицированные электрические и магнитные свойства.

Таковыми свойствами обладают структурированные группировки атомов, а так же их агрегаты, зачастую имеющие сферическую форму. Считается, что верхней размерной границей является рубеж в 100 нм. [Юшкин Н.П. и др., 2005]

Однако такими же свойствами среди природных минеральных фаз обладают зачастую и более крупные частички не только наноразмерного масштаба, но и субмикронного, а иногда и микронного размера. Границу перехода к макроминералогии иногда проводят на рубеже 10, а то и 100 мкм. [Булах А.Г., 1998]. Видимо для каждой конкретной минеральной фазы такая граница может иметь индивидуальную величину. Определяя круг минеральных частиц, обладающих указанными выше необычными свойствами, имеет смысл оперировать термином "**ультрадисперсные**" фазы, объединяя минеральные частицы имеющие нано- и микроразмерность.

Для детального изучения ультрадисперсных минеральных фаз требуется аналитическая аппаратура соответствующей локальности. И новое поколение исследовательских приборов, оснащенных цифровым управлением и регистрацией, способно обеспечить решение аналитических задач на наноразмерном уровне.

Компьютерные технологии совершили революцию во всех областях человеческой деятельности. Не являются исключением и научные исследования, в том числе, конечно, и такие направления, как кристаллография и кристаллохимия. А в приложении к минералогии, отличающейся широкой вариативностью, эта революция явилась предпосылкой к качественному скачку, столь необходимому в настоящий момент. Использование цифровых технологий в сочетании с точными аппаратурными методами является могучим инструментом, способным обеспечить массовый переход на субмикронный уровень локальности в кристаллохимических и минералогических изысканиях, фактически открывая дверь в область микро- наноминералогии.

Переход на компьютерные технологии обусловлен логикой развития рентгеноструктурных, электронографических и микроаналитических научно-исследовательских работ во всем мире. Современная аналитическая аппаратура диктует необходимость применения компьютерных технологий обработки и хранения результатов, обеспечивающей, кроме того, качественный скачок в точности, полноте моделирования и представимости научной информации.

### **Новизна.**

В работе описано 53 минеральные фазы, впервые обнаруженные на Луне, почти половина из которых до настоящего времени не была найдена и в природных условиях на Земле. Находка некоторых из них свидетельствует о существовании неизвестных ранее механизмов формирования минералов. Приведенные факты позволяют по новому взглянуть на характер минералообразующих процессов на Луне, некоторые из них противоречат устоявшимся теориям. Впервые предложен метод количественного анализа в просвечивающем электронном микроскопе без нормировки исходного спектра.

### **Практическая ценность.**

Находка новых лунных минеральных фаз пополняет базу данных для природных соединений. Расширение сферы знаний о лунных минералах и механизмах их образования позволяет детальнее разрабатывать проекты изучения и освоения Луны и других планет.

Возможность сравнения минералогии Луны с минералами древнейших пород Земли позволяет уточнять историю формирования и развития этих космических тел. Предлагаемые механизмы минералообразования могут заинтересовать промышленность в области нанотехнологий. Полученные результаты позволяют говорить о самостоятельной значимости изучения ультрадисперсных минеральных фаз лунного реголита в контексте общего минералогического исследования Луны. Разработанные методики могут использоваться при высоколокальных исследованиях ультрадисперсных твердых тел.

### **Цель работы.**

Извлечение новой информации в условиях предельно ограниченного количества имеющегося в наличии лунного грунта возможно только переходе на качественно новый уровень исследований. Именно таковым и является переход к субмикронной и наноразмерной локальности. Такой переход может быть осуществлен лишь с использованием грамотно выбранных методов изучения вещества в сочетании с ультрасовременной аналитической аппаратурой. Поэтому **первой задачей** настоящей работы является разработка концепции применения современных аппаратурно-методических разработок для адекватного выбора средств исследований ультрадисперсных минеральных фаз. При этом ставилась цель показать, что изучение ультрадисперсных минеральных фаз предоставляет новую минералогическую и геохимическую информацию. Эта информация способна изменить и дополнить существующие представления о характере образования минералов в различных условиях и, возможно, послужить предпосылкой для совершенствования и создания новых технологических процессов.

Учитывая приведенные выше обоснования сходства и различий в магматической истории Земли и Луны, а также ответственность импактных и фумарольных процессов за нынешний облик Луны, обнаружение и изучение новых, неизвестных ранее на Луне ультрадисперсных минеральных фаз проливает свет на особенности лунного минералогенеза, что вносит свой вклад в разработку теории происхождения Луны и способствует расшифровке процессов древнего земного магматизма. Это является **второй задачей** настоящей работы.

**Третьей задачей** является выявление механизмов формирования ультрадисперсных фаз лунного реголита для расшифровки минералообразующих процессов. Учитывая отсутствие на Луне свободной воды, дефицит кислорода, низкую гравитацию, продолжение активной импактной деятельности с присущей ей специфичностью - чрезвычайными температурой и давлением при крайней кратковременности и, соответственно, гигантскими термобароградиентами, можно ожидать принципиально новых механизмов синтеза ультрадисперсных минеральных фаз.

## **Защищаемые положения.**

### *Первое защищаемое положение:*

Специализированный комплекс аналитических методов для изучения состава ультрадисперсных минеральных фаз, включающий впервые обоснованные метод и алгоритм количественного анализа в ТЭМ без использования нормировочных процедур, а так же структуру базы разнородных аналитических данных, позволяет надежно идентифицировать микро- и наноразмерные индивиды ультрадисперсной фракции лунного реголита.

### *Второе защищаемое положение:*

Впервые в лунном реголите выявлена тридцать одна новая для Луны ультрадисперсная (нано- и микроразмерная) минеральная фаза, в числе которых самородные металлы и сплавы, такие как Zn, Ag, Au, Sb, Re, W, Pb, (Cu,Au,Ag)<sub>4</sub>Zn, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>; сульфиды - акантит, гринокит, вюрцит, сульфид меди и арсеносульфид меди; галогенид - флюорит, оксиды - пироклоры, перовскит, эсколаит, перренат калия, гидрооксиды Al и Fe; сульфаты - барит, целестин, сульфаты кальция и меди; карбонат – бастнезит, а так же высокоуглеродистое кислородсодержащее вещество в виде пленки.

### *Третье защищаемое положение:*

Впервые в лунном реголите выявлены двадцать две ранее неизвестные в природе ультрадисперсные (нано- и микроразмерные) минеральные фазы, в числе которых самородные металлы и сплавы Mo, Ce, Cu<sub>4</sub>Ni, Fe<sub>73</sub>Cr<sub>16</sub>Ni<sub>11</sub>, Fe<sub>3</sub>Sn, Ta<sub>2</sub>Mo; сульфид AuS; галогениды RhI<sub>3</sub> и SbF<sub>3</sub>; оксиды Gd и Re, SrCe<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>ZrO<sub>15</sub>, титанаты Ca и Mn, оксихлориды Ba и Sb.

### *Четвертое защищаемое положение:*

Наноразмерное агрегатное строение многих найденных ультрадисперсных минеральных фаз лунного реголита может объясняться тем, что одним из процессов их формирования является кластерная самосборка по механизмам конденсации из газовой среды, образованной за счет импактных или фумарольных явлений. Подтверждена существенная роль галогенового транспорта в минералообразовании лунного реголита.

## **Структура работы.**

Работа состоит из введения и трех глав и содержит 289 страниц, в числе которых 86 рисунков. Первая глава посвящена вопросам инструментально-методического обеспечения высоколокальных исследований проб лунного грунта; вторая содержит описания новых лунных минеральных фаз, сравнение их с земными аналогами и анализ механизмов их образования; третья посвящена анализу процессов формирования ультрадисперсных минеральных фаз лунного реголита.

## **Апробация работы.**

Основные положения работы были изложены в 1 монографии, 42 статьях и 30 тезисах конференций и доложены на 23 российских и международных конференциях: XI Вс. конф. по эл. микроскопии, Таллин, 1979; XII Вс. конф. по локальным компьютеризированным исследованиям, Черноголовка, 1979; Всесоюз. симп. по электронной микроскопии, Звенигород, 1983; IX. Вс. конф. по рентгенографии мин. сырья, Казань, 1983; Конф. "Основные проблемы минералогии", Звенигород, 1985; XV Вс. сов. по электронной спектроскопии, Ленинград, 1988; I школа-семинар Микрозонд и прогресс в геологии, Суздаль, 1989; VIII междн. симп. по растровой электронной микроскопии, Черноголовка, 1993; Всеросс. совещание "Локальные методы исследования вещества", Суздаль, 1993; 16th General Meeting IMA, Pisa, 1994; Конф. по наукам о Земле «Геология, геохимия и геофизика на рубеже XX и XXI веков», посвященной 10-летию РФФИ, Москва, 2002; X НКРК, Москва, 2002; II Всерос. симпозиум по вулканологии и палеовулканологии, Екатеринбург, ИГиГ УРО РАН, 2003; XV Междун. сов. «Рентгенография и кристаллохимия минералов», Санкт-Петербург, 2003; XRD&CCM-15. С.-Петербург, 2003; Конф. ко дню вулканолога, Петропавловск-Камчатский, 2005; 5 Goldschmidt Conference, Idaho, 2005; ACFAS Conference, Chikoutimi, Quebec, 2005; XIV Симпозиум по электронной микроскопии, Черноголовка, 2005; XV Росс. сов. по экспериментальной минералогии, Сыктывкар, 2005; V Всероссийская конф. по рентгеноспектральному анализу, Иркутск, 2006; XXII Российская конф. по электронной микроскопии, Черноголовка, 2008; VI Всеросс. конф. по рентгеноспектральному анализу, Краснодар, 2008.

## **Приборы и пробоподготовка.**

Все описанные ниже электронные микроскопы, на которых была выполнена настоящая работа, являются аналитическими, т.е. оснащены спектрометрами для анализа химического состава изучаемого объекта.

### *JEM-100C(JEOL, Япония) + Kevex5100(Kevex, США)*

*АПЕМ* JEM-100C+Kevex5100 оснащен 60-ти градусным гониометром, имеющим возможность не только наклонять, но и вращать образец на угол  $\pm 180^0$ , и сканирующим блоком. Реальное разрешение по линиям в просвечивающем режиме в настоящее время хуже 7 Å. ЭДС микроскопа способен осуществлять качественный и количественный

анализ элементов, начиная с Na, и с локальностью равной диаметру зонда  $\sim 300$  Å при включенном сканирующем блоке и 0.8-1.0  $\mu\text{m}$  в стандартном режиме.

CM-30 (Philips, Нидерланды) + Link AN10000 (Oxford Instruments, Великобритания)

АПЕМ CM-30+Link AN10000, установленный в ФИАН, является высоковольтным (300 kV) высокоразрешающим прибором способным разрешать 2.44 Å по точкам и 1.2 Å по линиям. Диаметр электронного зонда при качественном анализе элементов, от Na и тяжелее, совпадает с локальностью анализа и может сжиматься до 50 Å. Количественный анализ в просвечивающем режиме для описанных ниже образцов не был отлажен и, соответственно, не использовался.

JEM-2100F (JEOL, Япония)

Современный просвечивающий электронный микроскоп с холодным катодом, обеспечивающим высокую плотность электронного пучка. Имеет паспортное разрешение по точкам 1.7 Å и 1.4 Å по линиям. Использовался эпизодически.

JSM-5300 (JEOL, Япония) + INCA Energy 450 (Oxford Instruments, Великобритания)

АСЭМ JSM-5300+INCA Energy 450 оборудован большой камерой, вмещающей образцы диаметром до 13 и высотой до 4.5 см. Образец можно наклонять в пределах от  $90^0$  до  $-10^0$  и вращать без ограничения. Разрешение во вторичных электронах может достигать 40 Å. Аналитический блок способен обнаруживать элементы, начиная с бериллия. Количественный анализ без проблем осуществляется для всех элементов, начиная с Na. Кроме того, в ряде случаев возможно прямое количественное определение кислорода. ЭДС обеспечивает получение картин распределения элементов в аналоговой и цифровой (в процентах содержания) формах и, соответственно, такие же профили. Система ввода изображений спектрометра позволяет оцифровывать, регистрировать и сохранять в банке данных ЭВМ картины, полученные на СЭМ.

JSM-5610LV + JED-2300 (JEOL, Япония)

АСЭМ JSM-5610LV имеет такую же камеру для образцов, что и JSM-5300. Разрешение во вторичных электронах может достигать 30 Å. Но это микроскоп следующего поколения, полностью цифровой. Изображение объекта в нем сразу формируется на компьютерном мониторе, управление полностью цифровое, посредством того же компьютера.

Аналитический блок JED тоже принадлежит к современному поколению спектрометров.

Выраженные в цифрах характеристики этих приборов не сильно различаются, но кардинально изменились качество изображения, удобство работы и скорость выполнения операций. Кроме того, JSM-5610LV является низковакуумным микроскопом, позволяя изучать водосодержащие и газящие в вакууме образцы, а обычные – без традиционного напыления углеродом.

### Пробоподготовка

Образцы для просвечивающей микроскопии готовились по методу суспензий [Грицаенко Г.С. и др., 1969].

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 СОМРО, и, его модифицированном варианте, режиме Shadow [Мохов А.В. и др., 2003].

Пробоподготовка выполнялась следующим образом. На стандартные алюминиевые столики для сканирующего электронного микроскопа наклеивался двухсторонний углеродный скотч в составе которого, в пределах чувствительности энергодисперсионных рентгеновских спектрометров, фиксировались лишь углерод и кислород. Сразу после вскрытия ампулы с пробой грунта она тонким слоем рассыпалась на внешнюю сторону скотча, с которой непосредственно перед этим снималась защитная пленка, и столик с приготовленной пробой закрывался в стерильной чашке Петри и убирался в специальное хранилище до момента исследования в электронном микроскопе. Таким образом в максимальной степени исключался риск заражения проб посторонними фазами, что представляет собой наибольшую угрозу достоверности получаемых результатов.

Первоначально фрагменты реголита тщательно просматривались в режиме СОМРО (Shadow) в отраженных электронах на сканирующем микроскопе с увеличением порядка  $3000^{\times}$ . Выявленные по контрасту фрагменты с увеличенным, по сравнению с основной силикатной матрицей, средним атомным номером анализировались на элементный состав.

Основным недостатком такого подхода является игнорирование, наряду со стеклом и обычными для Луны силикатами, фаз с низким средним атомным номером, потенциально очень интересными. Однако просмотреть сотни тысяч ультрадисперсных силикатных частиц в поисках таких фаз не представляется возможным и остается только надеяться на случайную такую находку. Количество же более тяжелых ультрадисперсных фаз меньше примерно на два порядка, что делает такую поисковую задачу решаемой, не смотря на то, что основная доля в этой выборке приходится на самородное железо и, может быть, одна из тысячи частиц будет иметь другой состав и представлять научный интерес.

В случае необходимости, особенно для определения вхождения кислорода в состав анализируемой частицы, 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.

Препараты лунного грунта представляют собой частицы субмикронного размера, рассыпанные тонким слоем на углеродном скотче. С точки зрения осуществления количественного рентгеноспектрального анализа возможно два кардинально различающихся варианта: размер исследуемой частички менее зоны генерации рентгеновского излучения и, наоборот, крупнее этой области.

Вариант 1. Размер частиц сравним или менее зоны генерации. Форма частиц – как правило, неправильная. Оптимальным решением в этом случае является использование

пик/фон метода анализа, однако в большинстве случаев стандартного обеспечения спектрометров этот метод реализован недостаточно корректно, поэтому приходится использовать фрZ-метод с нормировкой к 100%.

Вариант 2. Если размер анализируемой частицы превышает предполагаемые размеры зоны генерации рентгеновского излучения, то имеет значение ее собственная геометрия. В этом случае, после предварительной калибровки по кобальту, используется сначала процедура анализа фрZ-методом с отключенной нормировкой, при которой выбирается такая точка на поверхности частицы, анализ из которой имеет сумму концентраций будет наиболее близок к 100% как по недостатку, так и по избытку. Таким образом выбирается наиболее горизонтальный участок на поверхности частицы. После этого из этой точки выполняются анализ с уже включенной нормировкой. Нормировка включается для того, чтобы позднее не создавалось впечатления выполнения количественного анализа с соблюдением классических норм полированного образца. Ненормированный анализ выполняется только в случае плоской горизонтальной поверхности, подтвержденной разворотом образца относительно детектора. В этом случае результаты измерений концентраций элементов и сумма анализа не меняются при различной ориентации по отношению к детектору. Во всех ситуациях анализ самой изучаемой частицы выполняется либо по первому, либо по второму варианту.

При исследовании препарата возможны несколько ситуаций расположения изучаемой частицы по отношению к окружающим, а именно: 1 - отдельно лежащая на углеродном скотче частица на значительном удалении от соседних частиц; 2 - частица, лежащая в тесном окружении других частиц, в том числе массивных; 3 - маленькая частица на (в) частице большего размера; 4 - маленькая частица на (в) массивной частице в окружении других частиц, в том числе крупных.

Ситуация 1. В этом случае анализ выполняется в соответствии с вариантом 1 или 2 в зависимости от соотношения зоны генерации и размеров частицы.

Ситуация 2. Помимо определения состава самой частицы осуществляется анализ всех окружающих частиц в радиусе не менее 10 мкм. После этого образец разворачивается на 120 градусов. Повторный анализ выполняется в тех же точках. В случае получения по изучаемой частице резко противоречащих предыдущим результатов, осуществляется еще один поворот в ту же сторону. Полученного массива анализов достаточно для учета влияющих факторов и при дальнейшей обработке становится возможным получить достаточно адекватные результаты.

Ситуация 3. Помимо определения состава основной частицы выполняются несколько анализов матрицы, на (в) которой она находится. Это дает возможность в ряде случаев учесть влияние элементов матрицы на результаты анализа изучаемой частицы. В случае неправильной геометрии осуществляется разворот (см. ситуация 2).

Ситуация 4. Предварительно получают карты распределения элементов на участке порядка 10 мкм от анализируемой частицы. На основе полученных карт распределения элементов как в низко- (в частности кислорода), так и высоко- энергетических областях, выявляются зоны поглощения рентгеновского излучения, связанные с геометрией участка. Анализируется, не попадают ли исследуемая частица в одну из таких зон, если да, то предполагается угол разворота, на который нужно повернуть образец для устранения

указанного эффекта. После этого осуществляется разворот, и заново строятся карты распределения. Удостоверившись в достижении оптимальной геометрии, проводятся количественные анализы самой частицы и ее окружения. Последующий анализ и обработка полученных данных позволяют надеяться на максимальную достоверность анализа.

В качестве эталонов использовались приготовленные по методике, описанной в работе Лапиной и Мохова [Лапина М.И, Мохов А.В., 1995], и отснятые в тех же условиях специально отобранные минералы и металлы.

### **Благодарности.**

Автор благодарен всем, кто оказывал свою поддержку и помощь в ходе выполнения и написания этой работы и в первую очередь своему научному консультанту академику РАН В.С. Урусову.

Автор искренне признателен своим коллегам, с кем совместно изучались минеральные фазы лунного грунта: академику РАН О.А. Богатикову, П.М. Карташову, проф. А.И. Горшкову, Л.О. Магазиной, к.г.-м.н. Е.В. Копорулиной, к.г.-м.н. Н.А. Ашихминой.

Глубокая благодарность автора академикам РАН Н.П. Лаверову и Э.М. Галимову, помощь которых была решающей в получении проб лунного грунта.

Профессионалам-аналитикам, специалистам в области теории и практики рентгеноспектрального анализа к.г.-м.н. А.И. Цепину и к.х.н. И.М. Романенко моя глубокая признательность за многочисленные консультации и советы.

Д.т.н. А.В. Веселовскому и сотрудникам лаборатории геоинформатики автор благодарен за действенную помощь при разработке структуры интегрированной базы данных для разнородных приборов.

Особую благодарность автор рад выразить к.г.-м.н. С.Ф. Служеникину, к.г.-м.н. М.А. Юдовской и к.г.-м.н. В.В. Середину, исследователям, с кем совместно изучались многие земные аналоги лунных минеральных фаз.

И, конечно, всем сотрудникам лаборатории кристаллохимии минералов, особенно М.И. Лапиной, моя самая глубокая благодарность за постоянную поддержку, советы и дружескую помощь.

## **Глава 1. Методы локальных исследований с электронным зондом.**

### **Систематика аналитической аппаратуры.**

Уровень детализации выполняемых исследований всецело определяется возможностями аналитической аппаратуры, применяемой для этих исследований. В связи с этим ученому требуется четко представлять возможности тех или иных исследовательских приборов в свете стоящих перед ним задач. Поэтому не лишним будет привести некую простую схему классификации аналитической техники.

Если исходить из предпосылки, что, в общем случае, анализируемый объект нам не известен, то будет уместным сравнение его с неким "черным ящиком", если пользоваться терминами информатики. Чтобы хоть что-то узнать о неизвестном объекте, мы должны

каким либо способом воздействовать на него и, соответственно, зафиксировать его реакцию на наше воздействие. Таким образом, аналитическую аппаратуру можно оценивать как по способу воздействия на образец (способу возбуждения образца), так и по способу регистрации отклика. И обе эти характеристики должны присутствовать в описательной формуле прибора при выборе его в качестве аналитического оборудования для локальных исследований ультрадисперсных минеральных фаз.

Во многих случаях основными параметрами для возбуждающей части аналитического прибора служат мощность источника и локальность зоны возбуждения генерируемой им в образце. Из перечисленных методов возбуждения к высоколокальным на сегодняшний день можно отнести только поток ионов (5-7 нм), воздействие иглы кантилевера (0.01 – 10 нм) и электронный пучок (0.5-5 нм). Но надо отдавать себе отчет, что такая локальность обеспечивается лишь на единичных уникальных приборах, тогда как на серийных образцах, с которыми мы можем иметь дело, локальность хуже.

Для регистрирующей части аппаратуры, как правило, определяющими характеристиками являются разрешение, скорость счета и чувствительность детектора.

С этих позиций рассмотрены возможности аналитической сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии для изучения ультрадисперсных минеральных объектов.

### **Способ подготовки эталонов для количественного анализа.**

Современные минералогические исследования характеризуются возрастающими требованиями к точности методов количественного анализа. Однако существует ряд проблем, которые аналитики, в силу объективных причин, вынуждены зачастую решать самостоятельно. Одна из таких проблем – образцы сравнения (эталон). Эталон для микрондовых исследований промышленно выпускают несколько зарубежных фирм, прилагая к ним сертификаты качества. Тем не менее, даже сертификация не служит гарантией высокого качества продаваемых эталонов. Так, в одном из проверенных на АПЭМ, сертифицированных американским Бюро стандартов, минеральном эталоне было выявлено наличие пяти посторонних фаз, помимо заявленной.

Методы рентгеноспектрального микроанализа (реализуемые как на растровых микроскопах, так и на специализированных микрондах) основаны на сравнении интенсивности рентгеновского излучения от образца неизвестного состава с эталоном.

При анализе минералов, как правило, стараются использовать эталоны, близкие по составу к образцу. При малой разнице в составе образца и эталона процедура расчета поправок (т.е. выбор теоретической модели учета процессов, происходящих в веществе) не так важна. Кроме того, некоторые элементы (например, натрий, хлор, ртуть и др.) не могут быть использованы в качестве эталонов в чистом виде. Таким образом, наиболее широко используются эталоны промежуточного состава - природные или синтетические минералы по возможности стехиометрического состава, искусственные термостойкие стекла, сплавы.

Локальность анализа при микроанализе определяется размером области генерации рентгеновского излучения и, как правило, составляет 1.5 - 2 мкм в лучшем случае для массивных образцов. В связи с этим, тонкая фазовая неоднородность с размером

включений менее 1-1.5 мкм может остаться не выявленной, хотя и повлияет на результаты анализа. Особенно сильно исказит результаты присутствие микровключений, в составе которых содержится определяемый элемент с иной концентрацией. Такие негомогенные на микроуровне образцы не должны быть использованы в качестве эталонов.

Наличие (или отсутствие) тонкой фазовой неоднородности можно обнаружить лишь при анализе на просвечивающем электронном микроскопе.

Количественный анализ на ПЭМ, оснащенный энергодисперсионным спектрометром (ПЭМ + ЭДС = АПЭМ), имеет, как отмечалось выше, ряд существенных особенностей. Толщина анализируемого образца такова, что влиянием эффектов поглощения и флюоресценции можно пренебречь и, таким образом, необходима поправка только на атомный номер. Кроме того, анализ во всех существующих программах ведется с нормировкой энергодисперсионного спектра, а электронная оптика обладает высокой стабильностью во времени, что позволяет снять эталон один раз, рассчитать поправочные коэффициенты и пользоваться ими в течение долгого времени. Так, проверка некоторых эталонов показала, что через восемь лет вновь рассчитанные поправочные коэффициенты отличались от прежних значений не более чем на 0.8%. И, наконец, локальность анализа в ПЭМ практически совпадает с размером электронного пучка на образце и составляет, в зависимости от режима ПЭМ и марки микроскопа от  $\sim 50 \text{ \AA}$  до 0.8 мкм. Все эти особенности обуславливают свои требования к эталонам для количественного анализа в ПЭМ, но, с другой стороны, предоставляют уникальные возможности для подготовки высококачественных эталонов, как для микрозондового анализа, так и для АСЭМ.

Условие получения точных и правильных результатов при анализе на микрозонде или сканирующем электронном микроскопе - соответствие эталонов целому комплексу требований:

- известный химический состав, определенный независимыми методами;
- гомогенность образца на уровне, не менее чем на порядок меньше локальности анализа;
- стабильность образца во времени;
- устойчивость в вакууме к воздействию электронного зонда;
- структура, не вызывающая эффекта каналирования;
- достаточное количество материала для приготовления эталона.

Одна из основных проблем - гомогенность эталонов. Стандартный подход к подготовке эталонов для микрозондового анализа состоит в изучении на микрозонде отобранных под оптическим микроскопом или биноклем оптически однородных зерен, предварительно изученных классическими химическими методами. Обязательно изучается распределение элементов в сканирующем режиме. Однако, при исследовании выбранных в качестве эталонов объектов на гомогенность, используя только микрозонд, по ряду причин, могут возникать ошибки. Гомогенные, на уровне локальности зонда, эталоны могут оказаться негомогенными при анализе на АПЭМ. Поскольку для количественного анализа на АПЭМ также необходимы эталоны, и требования к ним аналогичны, а по некоторым позициям даже выше, требуется использовать комплексное

изучение образцов, подготавливаемых в качестве эталонов для микронзонда, АСЭМ и АПЭМ. Схема исследования такова:

1. Из монофракции минерала с известным химическим составом отбираются наиболее чистые и оптически гомогенные зерна.
2. Традиционным способом приготавливается суспензия и проводится качественный анализ на просвечивающем электронном микроскопе. Это позволяет экспрессно выявлять возможную фазовую и/или элементную неоднородность.
3. Выполняется количественный анализ тонких частиц на АПЭМ, позволяющий оценить разброс составов от частицы к частице, то есть возможный изоморфизм или любой другой тип химической неоднородности. Запись результатов в банк данных эталонов.
4. Анализ отобранных гомогенных зерен на микронзонде. При этом особое внимание уделяется отсутствию пористости, устойчивости под зондом и стабильности регистрируемых интенсивностей во времени.
5. Данные о признанных пригодными эталонах заносятся в банк данных; исходные результаты, полученные на АПЭМ, пересчитываются для определения поправочных коэффициентов, которые, в свою очередь, также заносятся в банк данных.

При разработке конструкции универсальной эталонной шашки возникают некоторые сложности. Во-первых, разные поколения растровых электронных микроскопов и микронзондов даже одной фирмы рассчитаны на шашки различных размеров и форм. Во-вторых, изменение и постоянное расширение круга задач требует возможности дополнения и замены эталонов. Поскольку все эталоны имеют различную твердость и полируются по-разному, для обеспечения хорошего качества поверхности желательнее все эталоны полировать отдельно. Для этого используют трубочки-пистоны, в которые клеивают эталоны по одному, а затем в специальных держателях полируют.

Таким образом, применение описанной методики позволяет получать высококачественные минеральные эталоны, пригодные для просвечивающей, аналитической сканирующей электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального (микронзондового) анализа; иметь одинаковые (или совместимые) эталонные коллекции для разных приборов и видов анализа с волновой и энергетической дисперсией, что дает возможность сопоставлять результаты анализов; экономить время микронзондового анализа за счет адекватного подбора сменных эталонов; контролировать состояние эталонной коллекции, опираясь на компьютерные банки данных.

### **Метод количественного анализа без процедуры нормировки.**

Все существующие на сегодняшний день методы и реализующие их программы количественного анализа тонких объектов в просвечивающем электронном микроскопе обязательно используют процедуру нормировки концентраций. Это вызвано тем, что в случае тонкого объекта, в каждом уравнении, помимо неизвестной концентрации  $i$ -го элемента, присутствует неизвестная массовая толщина образца. В результате, число неизвестных на единицу превосходит число уравнений. Что бы сделать систему разрешимой, вынуждено вводится уравнение нормировки:

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1$$

Это условие эквивалентно нормировке суммы концентраций к 100%. (Не обязательно именно 100, но цифра, к которой будут отнормированы концентрации, должна быть введена на основании личных соображений исследователя). Такой подход лишает количественный анализ объективности и критерия сходимости, так как не позволяет обнаружить факт присутствия в образце неизмеряемых по каким либо причинам элементов.

Однако есть способ учесть массовую толщину образца и не прибегать к нормировке.

При взаимодействии ускоренного пучка электронов с тонким слоем исследуемого образца возникает характеристическое (аналитический сигнал) и тормозное (фоновый сигнал) рентгеновское излучение.

**Интенсивность аналитического сигнала** ПЭМ в первом приближении можно представить суммой трех компонентов:

$$I_{i,\Xi}^{обр} = I_{i,E_0}^{обр} + I_{i,e_{отр}}^{Cu} + I_{i,Cu}$$

где  $I_{i,E_0}^{обр}$  - интенсивность компонента  $i$ -линии образца, возбуждаемой первичным пучком электронов,  $I_{i,E_0} \sim E_0, c_{эле.м.}$ ;

$I_{i,e_{отр}}^{Cu}$  - интенсивность компонента  $i$ -линии образца, возбуждаемого обратно рассеянными электронами медной сеточки;  $I_{i,e_{отр}}^{Cu} \sim (E_{\sigma}^{эл} - E_{потерь}^{эл} \text{ в образце}) \sim E'_i$ ;

$I_{i,Cu}$  - интенсивность компонента  $i$ -линии образца, возбуждаемого рентгеновским излучением медной сеточки и, возможно, соседних частиц.

$$I_{i,Cu} \sim (E_{\sigma}^{эл} - E_{потерь}^{эл} \text{ в образце}) \sim E'_i.$$

**Интенсивность тормозного (фонового) сигнала** ПЭМ в первом приближении можно представить так же суммой трех компонентов:

$$I_{b,\Sigma} = I_{b,E_0}^{обр} + I_{b,отр}^{e_0^-} + I_{b,Cu}$$

где  $I_{b,E_0}^{обр}$  - интенсивность компонента, возбуждаемого пучком электронов в образце,

$$I_{b,E_0}^{обр} \sim E_0, \bar{Z}_{обр} \text{ (закон Крамерса)};$$

$I_{b,отр}^{e_0^-}$  - интенсивность компонента, возбуждаемого отраженными электронами на окне детектора и деталях камеры образца [Романенко И.М., 1979]  $I_{b,отр}^{e_0^-} \sim (E_0)^5$ ;

$I_{b,Cu}$  - интенсивность компонента излучения медной сеточки и, возможно, соседних частиц,  $I_{b,Cu} \sim (E_{\sigma}^{эл} - E_{потерь}^{эл} \text{ в образце}) \sim E'_i$ .

Все распространенные на сегодняшний день алгоритмы расчета ЭДС-спектров в качестве первого шага используют вычитание тормозной его составляющей с помощью, как правило, hat-фильтра или, реже, иных процедур.

Однако стоит обратить более пристальное внимание на интенсивность тормозного спектра. Его интенсивность для массивного объекта определяется формулой [Васичев Б.Н., 1977]:

$$I_{E_i} = kZE_i^2 E_0 / (E_0 - E_i)$$

где  $I_{E_i}$  – интенсивность тормозного спектра для энергии  $E_i$ ;  $k$  – константа;  $Z$  – средний атомный номер мишени;  $E_0$  и  $E_i$  – энергия возбуждения и регистрируемая энергия.

Для тонкопленочной мишени в просвечивающем электронном микроскопе к этой формуле добавляется компонент, вносящий коррективы на массовую толщину пленки и формула принимает вид:

$$I_{E_i} = \frac{k\rho Z_0 \rho Z^2 E_i^2}{E_0} \int_0^{\rho Z E_i} \varphi_{brem}(\rho Z) \exp(-\chi \rho Z) d(\rho Z)$$

где  $\varphi_{brem}$  – функция распределения тормозного излучения по глубине;  $\rho Z$  – массовая толщина и  $\rho Z_0$  – она же для единичного, изолированного в пространстве, слоя;  $-\chi$  – величина поглощения рентгеновского излучения в единичном слое.

Отсюда следует, что интенсивность тормозного фона напрямую связана с массовой толщиной анализируемой пленки и с ее средним атомным номером и может послужить недостающим звеном при количественном расчете состава, заменив нормировку по сумме возможностью определения массовой толщины.

Учитывая вышесказанное, можно предложить следующий алгоритм количественного расчета концентраций элементов при анализе в ПЭМ:

**1-й шаг.** Расчет концентраций элементов по распространенным методикам с нормировкой содержаний к 100.

Определение вклада от флуоресценции медной сеточки – этот параметр можно достаточно точно оценить по отношению интенсивностей  $K\alpha$  и  $L\alpha$  линий меди исходя из большой разницы в их коэффициентах флуоресцентного возбуждения. Проверка формы тормозного спектра для выявления систематического занижения в низкоэнергетической области спектра из-за поглощения в других частицах или элементах прибора с целью отбраковки таких частиц. Проверка абсолютной интегральной интенсивности спектра на соответствие расчетной массовой толщине образца, определенной по тормозному спектру с учетом выполненного количественного расчета, для выявления эффекта каналирования электронов. Первичное определение среднего атомного номера и реальной функции интенсивности тормозного излучения после вычитания интенсивностей пиков измеренных элементов и меди:  $B_{изм.} = I_{Визм.}(E'_i)$ .

**2-й шаг.** Расчет теоретической функции интенсивности тормозного излучения  $B_{расч.} = I_{Врасч.}(E'_i)$  при полученных ранее концентрациях элементов для эталонной массовой толщины (выбирается и фиксируется для всех определений при выбранном ускоряющем напряжении) с учетом влияния  $Cu$  от сеточки-подложки. Функция  $B_{расч}$  в первом приближении имеет вид:

$$B(E') \approx N\rho t \sum_r \frac{C_r \sigma_r}{A_r} \approx N\rho t z_{cp} \sum_r \sigma_r(E')$$

где  $N$  – число Авогадро,  $\rho t$  – массовая толщина тонкой пленки,  $C_r$  и  $A_r$  – концентрация и атомный вес соответственно элемента  $r$ ,  $Z_{\text{ср}}$  – средний атомный номер и  $\sigma_r(E')$  – интенсивность тормозного излучения атома  $r$  в зависимости от энергии [Hall T. A., 1979; Nicholson W.A.P. and Hall T. A., 2000]. Средний атомный номер определяется в результате анализа на шаге 1.  $\sigma_r(E')$  и массовая толщина для данного среднего атомного номера и  $\sigma_r(E')$  при первой итерации определяются методом Монте-Карло из соображения безусловного соблюдения критерия тонкой пленки [Васичев, 1977], т.е. при исчезающе малом влиянии флуоресценции в образце и адсорбции.

**3-й шаг.** Сравниваются измеренная и расчетная функции интенсивности тормозного излучения. Вычисляется поправочная функция  $\Delta B(E'_i) = B_{\text{изм.}} / B_{\text{расч.}}$ . Собственно она является поправкой на ошибку в определении массовой толщины.

**4-й шаг.** Исходный (ненормированный) спектр корректируется на функцию  $\Delta B$ . Вычисляются интенсивности аналитических линий с вычитанием фоновой составляющей (возможны вариации методов вычитания фона). Определяются, с учетом поправки на эталоны и влияние медной сеточки, концентрации элементов, их Fit-индексы (характеризуют правильность разделения наложений) и сигмы. Подсчитывается сумма концентраций. Переопределяются функция  $B_{\text{изм}}$  и влияние медной сеточки.

**5-й шаг.** Исходя из разницы между ранее полученной и переопределенной функциями  $B_{\text{изм}}$ , полученных Fit-индексов и сигм, на основе предварительно заданных параметров сходимости решается, считать ли анализ удовлетворительным. Если нет, то переход к пункту 2 и расчет следующей итерации.

**6-й шаг.** Если условия сходимости соблюдены, то рассчитываются вторичные компоненты результатов анализа (атомные и формульные коэффициенты, содержания в оксидной форме и т.д.). Данные сохраняются в базе, предлагается печать полученного результата.

Используя такой алгоритм, можно осуществить полноценный количественный анализ тонкопленочного образца без нормировки концентраций. Практическая реализация метода требует длительного доступа к современному просвечивающему электронному микроскопу, оснащеному энергодисперсионным спектрометром, наличия высокоэффективных программ моделирования на основе метода Монте-Карло, синтезированных контрольных тонкопленочных образцов заданного состава и толщины, а также сведений о внутренних форматах представления поступающей со спектрометра информации, предусмотренных фирмой-изготовителем.

### **Структура базы разнородных аналитических данных**

Для осуществления системной интеграции записей результатов измерений приборов лаборатории общее управление информационным потоком реализуется на основе критериев, являющихся опорными для разработанной базы данных. А именно:

- данные должны храниться в компактных форматах, обеспечивающих быстрый их поиск и сохранность;

- форматы хранения данных не должны зависеть от формата их вывода с аналитического прибора;
- структура базы должна обеспечивать многоуровневую логическую связь данных;
- информационные записи базы должны быть сгруппированы в модули, что позволит в будущем расширять базу, добавляя информацию от других приборов и обеспечить распределенный характер ее хранения;
- комплекс обрабатывающих данные программ должен быть построен по модульному принципу и интегрирован в структуру базы, используя ее механизмы запросов и внутренние связи;
- конечный интерфейс пользователя должен быть интуитивно понятен, обеспечивать адекватное использование вспомогательных программ, многопользовательский доступ к базе в соответствии с предоставленными конкретному пользователю правами как внутренней сети, так и через Интернет.

Наборы записей базы данных распределяются в соответствии с формируемой пользователем классификацией типов и форматов обрабатываемых данных. Изначально данные результатов измерений записываются в формат *Excel*. Дальнейшая обработка данных подразумевает реализацию сложных алгоритмов статистического анализа, отображение данных в виде гистограмм, круговых диаграмм и др. Для интеграции разнородных данных, с учетом специфики широкого диапазона прикладных задач, построение интегрального банка данных реализуется простым добавлением программы-конвертора для соответствующего формата выходных данных, для чего потребовалось создать язык формирования таких конверторов, что было сделано К.Г. Красиным в лаборатории геоинформатики ИГЕМ РАН под руководством А.В. Веселовского.

Таким образом, структура базы данных основывается на системе каталогов хранения результатов измерений, в которой имена папок представлены:

- кодами операторов (уровень 1);
- названиями приборов (уровень 2);
- фамилиями заказчиков (уровень 3);
- датой исследования (уровень 4);
- номерами и названиями образцов (уровни 5-n);
- именами файлов хранения результатов измерений.

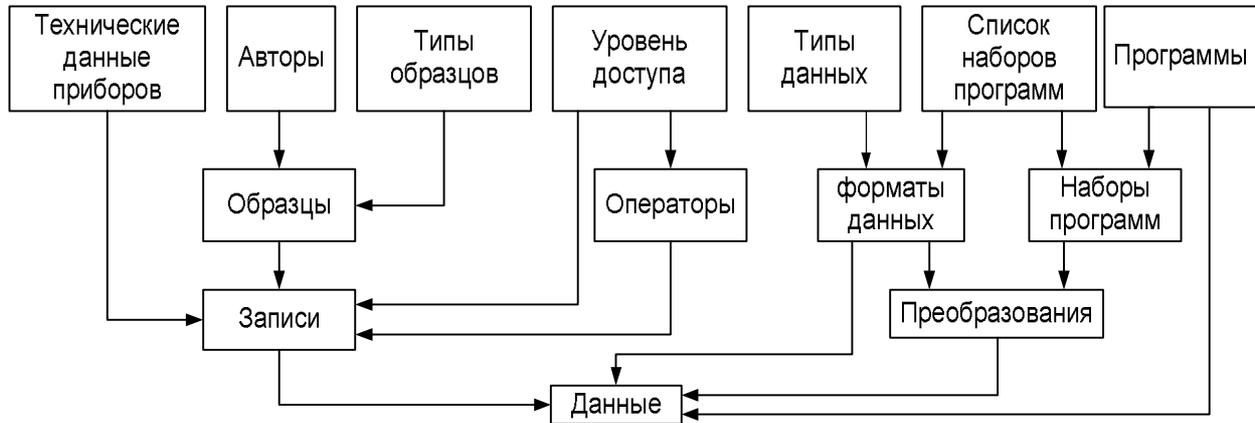
Структура интегрального банка данных включает два основных уровня:

- хранения форматов выборок результатов измерений, сформированных пользователем для дальнейшей обработки;
- хранения результатов, распределённых в соответствии с заданными выборками.

При этом формат выборки формируемой пользователем основывается на структуре единого коммуникативного формата и может иметь логически неограниченное количество подуровней, соответствующее структуре выборки. Режимы работы базы данных позволяют осуществлять следующие действия над наборами данных:

- формирование ссылок на наборы обрабатывающих программ, первичных данных, структурных описаний выборок и фактических выборок из форматов первичных данных;
- формирование наборов метаданных о результатах измерений;

- вызов обрабатывающих программ путём активизации адресных ссылок;
- вызов программ преобразования первичных данных, редактирования и просмотра преобразованных данных, редактирования структурных описаний выборок из форматов первичных данных.



Принцип построения структуры рассматриваемой базы данных предполагает разделения данных внутри базы на наборы описаний исследований и наборы адресных ссылок для реализации доступа к первичным данным. Структура формата позволяет интегрировать данные результатов измерений образцов, исследуемых в лаборатории, которые могут быть изначально представлены в различном виде (в виде таблиц *Excel*, документов *Word*, изображений, векторов и многомерных матриц и др.). Массивы данных, содержащие результаты измерений образцов минералов приборами лаборатории, представлены в виде таблиц *Excel*.

Также имеются фотографические данные, характеристические и др. Для многих обрабатывающих программ, используемых в лаборатории, требуется произвести частичную выборку данных из таблиц *Excel* указанного вида. При этом следует учитывать, что структура формата таблиц достаточно сложна.

В настоящее время, сформирована основная структура базы данных, включая несколько конверторов и поисковый механизм, работоспособность которых была опробована в технологическом тестовом режиме, однако ее интерфейс и набор обслуживающих программ находятся на стадии разработки.

## Заключение

Комплекс предлагаемых разработок является передовой методической базой для эффективного изучения ультрадисперсных минеральных объектов. Он вполне адекватен задачам изучения малых количеств лунного вещества с высокой локальностью.

*Разработана концепция применения современных аппаратурно-методических разработок для адекватного выбора средств исследований.* На основе только двух признаков – способа возбуждения сигнала и характера детектируемого отклика предложена систематика аналитической аппаратуры. На базе контроля качества с дифференцированной локальностью реализован способ изготовления эталонов для количественного анализа в СЭМ и микрозондах. Впервые разработаны физическая модель и алгоритм расчета, позволяющие реализовать количественный анализ элементного

состава образцов в просвечивающем электронном микроскопе без нормировки исходного спектра. Для сбора, хранения, обработки и предоставления доступа к разнородной аналитической информации выработаны принципы организации и физическая структура базы интегрированных данных.

## Глава 2. Ультрадисперсные минеральные фазы лунного реголита.

Для проводимого исследования были отобраны фрагменты реголита, доставленного на Землю автоматическими станциями (АС) «Луна-16», «Луна-20» и «Луна-24». Благодаря высокой локальности, возможности получать качественные и количественные данные об элементном составе и микрофракционные картины, характеризующие параметры элементарной решетки минералов, идентификация фаз выполнялась исключительно методами аналитической электронной микроскопии, как сканирующей, так и просвечивающей.

Таким образом, помимо ранее уже выявлявшихся минералов, было обнаружено двадцать три ранее неизвестные в природе и тридцать новых для Луны ультрадисперсных (нано- и микроразмерных) минеральных фаз, список которых приведет в табл. 1.

Табл.1

Впервые на Луне	Впервые в природе
Zn	Mo
Ag	Ce
Sb	Cu <sub>4</sub> Ni
W	Fe <sub>3</sub> Sn
Re	Fe <sub>73</sub> Cr <sub>16</sub> Ni <sub>11</sub>
Au	Ta <sub>2</sub> Mo
Pb	AuS
(Cu,Au,Ag) <sub>4</sub> Zn	RhI <sub>3</sub>
η-Бронза Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	SbF <sub>3</sub>
Cu-S	GdFe <sup>2+</sup> AlSiO <sub>6</sub>
Вюрцит (Zn,Cd)S	Ca <sub>2</sub> Gd <sub>4</sub> Fe <sub>5</sub> ZrO <sub>15</sub>
Гринокит CdS	CaGd <sub>3</sub> ThAlTi <sub>3</sub> Zr <sub>3</sub> O <sub>21</sub>
Акантит Ag <sub>2</sub> S	(Gd,Th,La) <sub>3</sub> Th <sub>3</sub> Al <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>25</sub>
Cu-As-S	(Gd,Ce) <sub>4</sub> Zr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>17</sub>
Флюорит CaF <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> ZrTiO <sub>7</sub>
AlCl <sub>2</sub> -AlO <sub>n</sub> (OH,Cl) <sub>m</sub>	SrCe <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> ZrO <sub>15</sub>
FeCl <sub>2</sub> -FeO <sub>n</sub> (OH,Cl) <sub>m</sub>	Re <sub>n</sub> O <sub>m</sub>
Эсколаит Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaMn <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>16</sub>
Перренат калия KReO <sub>4</sub>	CaMn <sub>2</sub> ZrTi <sub>6</sub> O <sub>17</sub>
Барит Ba[SO <sub>4</sub> ]	CaMnTi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Целестин Sr[SO <sub>4</sub> ]	Na <sub>9</sub> Sb <sub>19</sub> S <sub>4</sub> O <sub>28.5</sub> Cl
Cu[SO <sub>4</sub> ]	CaBa <sub>10</sub> Ti <sub>5</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub>
Ca[SO <sub>4</sub> ]	
Ti-пирохлор (гатчетолит) (Ca <sub>1.54</sub> Na <sub>1.18</sub> U <sub>1.12</sub> Ba <sub>0.08</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.08</sub> ) <sub>2.00</sub> (Nb <sub>1.28</sub> Ti <sub>1.61</sub> Ta <sub>1.11</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>6.725</sub>	

Впервые на Луне	Впервые в природе
Тi-пирохлор (гагчеголит) (Ca <sub>1.16</sub> U <sub>1.12</sub> Fe <sub>0.09</sub> ) <sub>1.37</sub> (Nb <sub>1.29</sub> Ti <sub>0.66</sub> Ta <sub>0.06</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>6.185</sub>	
Бетафит (гагчеголит) (Ca <sub>0.91</sub> U <sub>0.77</sub> Y <sub>0.06</sub> REE <sub>0.07</sub> ) <sub>1.81</sub> (Nb <sub>0.98</sub> Ti <sub>0.94</sub> Ta <sub>0.08</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>7.175</sub>	
Бетафит (гагчеголит) (U <sub>0.81</sub> Ca <sub>0.66</sub> Y <sub>0.09</sub> REE <sub>0.14</sub> ) <sub>1.70</sub> (Ti <sub>1.04</sub> Nb <sub>0.89</sub> Ta <sub>0.07</sub> ) <sub>2.00</sub> O <sub>7.105</sub>	
Перовскит CaTiO <sub>3</sub>	
Шеелит CaWO <sub>4</sub>	
Бастнезит-(Ce)	
C-O-пленка	

К числу наиболее значимых можно отнести следующие находки:

### Самородный рений Re. «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. На полученном от каждой из них энергодисперсионном спектре присутствовали в основном пики рения, и лишь незначительный пик кальция. 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 этой минеральной фазы 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 были получены изображения, сформированные в характеристическом излучении рения, кальция, кремния и кислорода. 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 позволили сделать вывод о том, что находящиеся в ассоциации с самородным рением частицы являются, по-видимому, оксидом кремния и неуставленной минеральной фазой кальция.

Еще нескольких частиц Re, самые крупные из которых достигали 10 мкм, были обнаружены в тесном срастании 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 индивиду, из которых сложены частицы, в свою очередь образованы агрегированием нанокристаллов рения.

*На Земле* самородный рений впервые был обнаружен в виде микронных вrostков в вольфрамите из Забайкалья [Рафальсон М.Б. и др., 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 A.E. et all, 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, свидетельствует о широком распространении тяжелых металлов на Луне. Учитывая форму его выделений и тесную ассоциацию с легкими оксидными фазами, не исключен механизм низкотемпературной самосборки его нанокластеров из газовой фазы.

**Сросток самородных олова, свинца и золота. «Луна-16».**

Найденная в препарате пятимикронная частичка самородного олова вначале вызвала сомнение в своей лунной природе. Однако рядом была обнаружена несколько большего размера пластинка самородного олова с каймой из самородного свинца в сростании с самородным золотом. Маловероятно антропогенное образование такого сростка, а вероятность попадания его в тщательно оберегаемую пробу кажется нам незначимой.

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

*На Луне.* Видимо, можно считать и этот сросток самородных металлов продуктом конденсации из газовой фазы на поверхности Луны.

**Самородный молибден Мо. «Луна-16», «Луна-20», «Луна-24».**

При изучении одного из шлифов на краю фрагмента пироксена (авгита) была обнаружена изометричная частица с размерами ~1 x 0.6 мкм. На изображении в отраженных электронах она резко выделялась своей яркостью на фоне подложки. Это свидетельствовало о том, что в ее состав входят элементы (или элемент) со значительно бóльшим атомным номером по сравнению с элементами, составляющими пироксен. На рентгеновском энергодисперсионном спектре наиболее интенсивным является пик Мо. Полученные данные позволили сделать заключение, что малоинтенсивные пики Mg, Si, Ca, Fe, O характеризуют пироксеновую матрицу, а Мо, учитывая резкую разницу в контрасте, является вероятнее всего самородным металлом.

Самородный молибден был так же обнаружен в препарате АС «Луна-16» в виде изометричной частицы. Размер ее приблизительно равен 4 мкм в длину и 2 мкм в ширину. Зафиксированный от этой частицы рентгеновский энергодисперсионный спектр содержал интенсивный пик Мо и слабо выраженные 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 полученными в рентгеновском характеристическом излучении.

В грунте, доставленном АС «Луна-20» самородный молибден был обнаружен внутри вскрытой сколом полости в недиагностированном силикате в виде агрегата сферических образований. Благодаря удачному положению агрегата удалось осуществить как количественный элементный анализ с прямым определением серы и кислорода, так и зарегистрировать картины распределения Мо, 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 происхождение самородного молибдена представляется менее вероятным в силу высокой температуры его кристаллизации и высокого сродства молибдена к сере, что приводит в таких условиях к образованию молибденита. Возможно также и вулканогенно-экспозиционное его образование. Особенно в случае ажурных сферических образований самородный молибден может быть образован как из импактного облака, так и в ходе фумарольной деятельности по механизму кластерного роста, предложенного для самородного рения.

### **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 твердосплавными обломками деталей бурового инструмента из карбида вольфрама, поскольку у нас нет твердой уверенности, что подобные сплавы не применялись в его конструкции, либо при его изготовлении. Расположение и форма найденных частиц не позволяла выполнить уверенный 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 только при изучении последнего на сегодняшний день препарата реголита АС "Луна-16" удалось обнаружить вольфрамовые частицы, геометрия и расположение которых позволило подтвердить отсутствие углерода в их составе. Так зафиксирована яркая в отраженных электронах сферическая частица на поверхности стеклянного микрошарика. Сферическая, каплеобразная ее форма и положение на поверхности шарика исключает в этом случае версию о техногенном загрязнении. В ее рентгеновском спектре пики вольфрама существенно превалируют над пиками Mg, Al, Ca, Fe от стеклянного шарика; источником пика кислорода может служить также стекло, а пик углерода однозначно интерпретировать нельзя. Он мог флуоресцентно возбуждаться от скотча-подложки, либо углерод мог входить в состав анализируемой частицы. Однако, по счастью, на краю этого шарика расположен ансамбль таких микронных частиц, сконцентрированных в одном месте. Это позволило получить рентгеновскую карту распределения элементов 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 было зафиксировано содержание 0.11% Mo. Концентрации остальных примесей (Mg, Ca, Mn, Fe, Al, Ti) не превышали первых сотых процента. В матрице самородного вольфрама были обнаружены мелкие (до 50 мкм) изометричные включения самостоятельной фазы  $Y_2O_3$ . Авторы не дают однозначной генетической интерпретации своей находки.

**На Луне,** можно предполагать образование самородного вольфрама только в ходе импактных процессов. На возможность восстановления вольфрама до нуль-валентного состояния в ходе ударно-конденсатных процессов указывают экспериментальные работы [Яковлев О.И. и др., 2004]. 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 и, вероятно, при высоких температурных градиентах при импактных или фумарольных процессах.

#### **Самородный церий Се. «Луна-24».**

Эта минеральная фаза на изображении в отраженных электронах был представлен двумя округлыми частицами размером ~ 2.5 мкм. Они резко выделялась своей яркостью на фоне других частиц лунного грунта, состоящего в основном из обломков зерен плагиоклаза, кварца, кальцита и характеризующихся значительно меньшими средними атомными номерами. На полученном от них энергодисперсионном спектре 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 частицах лантаноидов, кроме церия, с пределами обнаружения порядка 1 вес.%. С целью выяснения природы зафиксированной фазы были получены их изображения в характеристическом излучении церия, кислорода, а также алюминия, кремния и кальция. Анализ изображений показал, что в обнаруженную частицу входит только церий и, что особенно важно, она не содержит кислорода. 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 металлического церия известна [Миркин Л.И., 1961].

**На Луне.** Природный самородный церий, по-видимому, описывается впервые. Наиболее примечательной особенностью его состава является отсутствие в нем примесей других лантаноидов. Очевидно, здесь мы столкнулись с конечным продуктом глубоко прошедшего процесса фракционирования REE. Единственным разумным, как представляется, источником возникновения металлического церия в лунном реголите могут быть, не до конца пока изученные и понятые, процессы, протекающие при испарении вещества Луны во время исключительно кратковременных импактных событий при гигантском термобарометрическом градиенте. 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.

#### **Сплав тантала и молибдена $Ta_2Mo$ . «Луна-24».**

На том же участке силикатной частицы, где был обнаружен агрегат микронных частиц самородного никеля, выявлена нарастающая на силикат яркая в отраженных электронах частица размером порядка 0.2 мкм. Рентгеновский спектр, полученный от нее содержал пики силикатной матрицы, поскольку размер частицы не достигал размеров зоны возбуждения, а также флуоресцентно возбужденные пики никеля от близко расположенных частиц самородного никеля. Собственно к составу частицы можно было отнести лишь пики тантала и молибдена. Количественный анализ с учетом всех мешающих факторов показал, что атомные отношения между Ta и Mo можно записать в виде  $Ta_{1.9}Mo_{1.1}$ , что, с учетом инструментальных ошибок и сложной геометрии образца, видимо отвечает сплаву  $Ta_2Mo$ .

Однако, вполне возможно, что частица представляет собой карбид тантала и молибдена.

*На Земле* самородный тантал был описан в начале 20-го века из золото-платиновых россыпей Среднего Урала. Как показали дальнейшие исследования [Новгородова и др., 1997а, 1997б] уральского тантала, минерал представлен здесь не самородным танталом, а карбидами тантала и ниобия. В россыпях ниобокарбид  $(Nb,Ta)C$  и танталкарбид  $(Ta,Nb)C$  ассоциируют с самородными золотом и родием, различными интерметаллидами и сплавами - жедвабитом  $Fe_7(Ta,Nb)_3$ ,  $FeSn$ , а также недиагностированными оксидами Ta, ильменитом и титаномagnetитом. Характерной особенностью танталкарбида, и особенно ассоциирующего с ним жедвабита, является примесь вольфрама до 7,6 мас.%. Предполагается, что источником карбида тантала в россыпях являются специфические субщелочные пироксениты развитые в данном районе.

Настоящий самородный тантал был обнаружен на Земле существенно позже его карбида [Середин В.В., 1998]. Он был выделен из тяжелых концентратов базальных глин Павловского буро-угольного месторождения в Ханкайском районе Приморья. В концентратах тантал ассоциировал с большим набором самородных металлов Au, Pt, W, Ni, Al, Fe, Sn, Pb, Cu и сплавов – латуню, Cu-Ni, Fe-Ni, Au-Ag-Cu. Состав самородного тантала Павловского месторождения отличается высокой чистотой, только однажды было зафиксировано зерно представленное тантал-алюминиевым сплавом с ~20 мас.% Al. Предполагаемым источником самородных и интерметаллидов на Павловском месторождении являются трубки взрыва выполненные углефицированными брекчиями щелочных базальтов.

*На Луне.* В настоящее время не до конца ясно, с каким именно минералом мы столкнулись на Луне – со сплавом  $Ta_2Mo$  или с карбидом  $(Ta,Mo)C$  поскольку по условиям проведения анализа достоверно определить наличие углерода не представлялось возможным. На данном этапе исследований обе эти возможности равновероятны. Однако из некоторого сходства ассоциаций и состава данной высокотанталовой фазы и ее возможных земных аналогов, а так же близкого соседства с самородным Ni, можно

сделать определенные выводы об ее происхождении. По-видимому, данная фаза является продуктом позднемагматической кристаллизации ультрабазитовых (пироксенитовых) или базитовых (базальтовых) расплавов предположительно повышенной щелочности. Менее вероятной кажется гипотеза об импактном ее происхождении.

#### **Сплав Fe<sub>3</sub>Sn. «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 большим 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. Размер этой частицы был около 30 мкм, что заведомо превышает размеры зоны возбуждения рентгеновского излучения. Проведенный количественный анализ рентгеновского спектра показал, что атомное соотношение Fe/Sn близко к трем и, следовательно, формулу для данной минеральной фазы приблизительно можно записать: **Fe<sub>3</sub>Sn**.

Кроме того, для данной частицы были получены изображения в характеристическом излучении O, Sn и Fe. Из рисунка ясно видно, что частица содержит Fe и Sn, но не содержит кислород, то есть является безкислородным соединением, представляющим собой твердый раствор железа и олова с формулой Fe<sub>3</sub>Sn. 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 Л.И., 1961]: FeSn, FeSn<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>Sn. Последней из них и отвечает установленная нами фаза.

Следует отметить, что ранее [Фрондел Дж., 1978] в лунном грунте, доставленном на Землю станцией Апполон (проба 100084) было 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 Дж., 1978] является самородным оловом, в структуру которого входят небольшое количество Fe и Ni. Синтетическая фаза Fe<sub>3</sub>Sn [Миркин Л.И., 1961] характеризуется дифракционными картинками, резко отличающимися от таковых как у самородного олова, так и 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 недостаточно полного выполнения условий формирования таких соединений, в частности из-за относительно больших (~19%) различий атомных радиусов (Fe – 1.26; Sn – 1.56 Å). В промышленности синтез таких сплавов осуществляется методом механосплавления [Гапонцев В.Л., 2005]. Тем не менее, в литературе встречается упоминание о находке двух подобных минеральных фаз: оловянистого железа Fe<sub>0.95</sub>Sn<sub>0.05</sub> и сплава Fe<sub>1</sub>Sn<sub>1</sub> [Jedwab J., 1990] в виде включения в карбиде тантала из платиноносных россыпей Урала. Никаких предположений о механизме формирования таких соединений

не выдвигалось. Однако можно предположить о создании локальных уникальных условий, при которых оказался возможным синтез сплава Fe и Sn.

*На Луне*, по-видимому, их синтез осуществляется при других (по сравнению с земными) условиях (температура, давление и др.). В лунных условиях формирование твердых растворов железа и олова, видимо, облегчено и может осуществляться. Однако конкретизировать данный механизм пока нет возможности.

#### **Сульфид серебра акантит $\text{Ag}_2\text{S}$ . «Луна-24».**

Этот сульфид был обнаружен в виде включений изометричных или угловатых частиц размером от 1 до 9 мкм (иногда их агрегатов) в полевом шпате из реголита Моря Кризисов. Энергодисперсионный спектр, зафиксированный от такого агрегата, содержал только пики Ag и S. С частицы сульфида серебра, обнаруженной в другой части того же фрагмента полевого шпата, были получены изображения в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении различных элементов: O, S и Ag. Эти картины показали, что в этой частице содержатся серебро и сера, но отсутствует кислород. По результатам точечных количественных анализов нескольких частиц сульфида серебра были установлены атомные соотношения  $\text{Ag/S} \approx 2/1$ , отвечающие формуле  $\text{Ag}_2\text{S}$ . 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 также был зафиксирован и в просвечивающем электронном микроскопе на контакте с массивным силикатом, возможно стеклом. 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 серебряносодержащих гидротермальных месторождений.

*На Луне* находка сульфида серебра является вполне объяснимой. Для формирования сульфидов требуется участие летучих серосодержащих компонентов, которые были установлены в лунном грунте ранее [Богатиков О.А. и др., 1979]. В этой работе показано, что среди реликтовых 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 Луны. Можно предполагать, что в этот период и сформировалась высокотемпературная  $\alpha$ -модификация сульфида серебра – аргентит ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), устойчивый при температурах выше  $179^\circ\text{C}$ , который при остывании перешел в акантит, образующийся ниже  $179^\circ\text{C}$ . [Минералы, 1960].

### **Сульфид золота AuS. «Луна-16».**

Отдельно лежащая частица полумикронного размера оказалась состоящей из золота и серы с примесью меди. Скотч-подложка содержит 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 остального спектра к 100%, дал следующие содержания элементов: Au – 84.85%, Cu – 1.51% и S – 13.64%, и позволил рассчитать ее формулу:



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

*На Луне* сульфид золота, возможно, образовался в позднемагматическую стадию формирования пород или в ходе газотранспортных процессов, что кажется более вероятным.

### **Флюорит CaF<sub>2</sub>. «Луна-24».**

На скотче-подложке препарата из моря Кризисов была обнаружена тесно ассоциирующая россыпь частиц, по внешнему виду которых можно было предположить, что ранее они составляли единое целое и распались на составляющие компоненты лишь на финальной стадии пробоподготовки. Она содержала в себе и три частицы, в рентгеновском спектре которых фиксировались только кальций и фтор. Самая крупная из них достигала 5 мкм, что позволило выполнить количественный элементный анализ с нормировкой по сумме: F = 48.88; Ca = 51.12 вес.%. Эти результаты пересчитываются на формулу Ca<sub>1.00</sub>F<sub>2.01</sub>, что отвечает стехиометрии флюорита CaF<sub>2</sub>.

*На Земле* флюорит весьма распространен и порой образует большие скопления в грейзенах и практически мономинеральных гидротермальных жилах. В магматических породах флюорит отмечается как акцессорный минерал средних и кислых по составу интрузивных и эффузивных горных пород и связанных с ними пегматитах. В них, как правило, флюорит является поздним продуктом магматической кристаллизации. Кроме того, он является распространенным минералом карбонатитов, в которых его концентрация может достигать 30%. В частности он отмечался в современных карбонатитовых лавах вулкана Олдоиньо Ленгаи в Танзании. Флюорит отлагается из современных фумарол связанных с вулканитами различного состава и из разного рода горячих источников. Гипергенный флюорит отмечался в эвапоритовых толщах, в углях, в карбонатных и цеолитовых осадочных породах. В поверхностных условиях флюорит устойчив и накапливается в корах выветривания.

*На Луне* флюорит отмечается впервые.

### **Йодид родия RhI<sub>3</sub>. «Луна-16».**

Уникальными находками следует, видимо, считать обнаруженную на мелком обломке силиката микронную частицу йодида родия и, обнаруженный позднее с помощью

более современного микроскопа агрегат наноразмерных частиц такого же состава. Количественный анализ, выполненный с нормировкой к 100% после вычета силикатного компонента, дал следующие содержания элементов – Rh – 22.39% и I – 78.61 вес.%, что пересчитывается на формулу:

**Rh<sub>1.04</sub> I<sub>2.96</sub>**, или, с учетом ошибок измерения, **RhI<sub>3</sub>**.

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

Примеси в пределах чувствительности метода не выявлены.

*На Земле* йодид родия RhI<sub>3</sub> ранее не встречался, известен лишь его синтетический аналог. Однако йодиды других платиноидов в микроколичествах отмечались на месторождении Кондёр, кроме того, в эгсгалях вулкана Кудрявый отмечалось присутствие йодида германия GeI<sub>4</sub>.

*На Луне* RhI<sub>3</sub> можно с известной долей уверенности отнести к продуктам синтеза из газовой фазы посредством галогенового транспорта.

#### **Фторид сурьмы SbF<sub>3</sub>. «Луна-16».**

На скотче-подложке пробы из моря Изобилия, по соседству с мелкими стеклянными шариками, обнаружена частица размером около 6 мкм в составе которой зафиксированы сурьма и фтор. Углерод и кислород флуоресцентно возбуждаются в подложке. Полуколичественный анализ элементного состава, выполненный в режиме нормировки к 100%, показал, что ее состав приближен к структурной формуле: SbF<sub>3</sub>.

*На Земле* в природных условиях фторид сурьмы не известен. Однако на грейзеновом вольфрамовом месторождении Лайкен (пр. Цзянси, Китай) описан минерал гананит BiF<sub>3</sub>. Недавно он вторично обнаружен в зоне окисления золоторудного месторождения на Северо-Востоке России.

*На Луне* фторид сурьмы вероятнее всего является продуктом газотранспортного механизма.

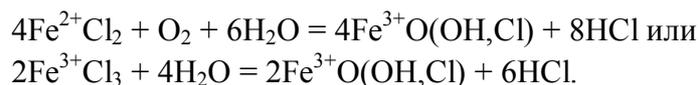
#### **Гидроксихлориды AlO<sub>n</sub>(OH,Cl)<sub>m</sub> и FeO<sub>n</sub>(OH,Cl)<sub>m</sub>. «Луна-20».**

В пробах материкового грунта, доставленного АС "Луна-20" были обнаружены несколько частиц гидроксихлорида Fe. Помимо этого, в той же пробе, на поверхности частицы самородного Al найдены и частицы гидроксихлорида Al. Находка 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<sub>2</sub>(OH)<sub>5</sub>Cl·2H<sub>2</sub>O и кадваладерит Al(OH)<sub>2</sub>Cl·4H<sub>2</sub>O. Они образуются в результате взаимодействия гидрооксидов алюминия Al(OH)<sub>3</sub> с хлорсодержащими растворами на вулканических fumarолах (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  $\text{FeO}(\text{OH},\text{Cl})$  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 сделанных новых находок, наиболее вероятным представляется образование акаганеита уже после доставки лунного грунта на Землю за счет гидратации и окисления первичного хлорида железа (лавренсита  $\text{FeCl}_2$  или молизита  $\text{FeCl}_3$ ) по реакциям:



Молизит  $\text{FeCl}_3$  является характерным продуктом эксгальтов базальтовой магмы (Толбачик, Везувий и др.). Лавренсит  $\text{FeCl}_2$ , впервые открытый в составе метеорита Tazewell, из-за высокого окислительного потенциала среды на выходе земных вулканических fumarol, не может в них образовываться (на Земле известен только его водосодержащий аналог рокюнит -  $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Однако, в ходе вулканических эксгальций в условиях лунной поверхности 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 данном конкретном случае этот 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.

Вполне допустимо 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  $\text{AlCl}_3$  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. Можно предположить, что исходным продуктом для образования и самородного алюминия и его гидроксихлоридов явился  $\text{AlCl}_3$ , имеющий вулканическое, эксгальтивное происхождение. Вполне возможно, что в результате его восстановления в лунных условиях и возник самородный алюминий. Однако не весь  $\text{AlCl}_3$  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



По устному сообщению М.И. Новгородовой, при исследовании самородного алюминия из глинисто-солевых конкреций выбросов грязевого вулкана Булла (Каспийское море) были обнаружены законсервированные в металле микровключения точно не диагностированного хлорида Al. Предположительно это был  $AlCl_3$  или один из его гидратированных аналогов  $AlCl_3 \cdot nH_2O$ . 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 акадалаит  $4Al_2O_3 \cdot H_2O$  - возможный продукт дегидратации гидроокислов Al. Здесь наблюдается близкая аналогия обнаруженному 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 так же, 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 минеральных фаз 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 -  $Mg(OH)_2$  позволит скорее предположить присутствие в исходной пробе микрочастиц самородного магния, чем наличие богатых водой обстановок на Луне.

#### **Баотитоподобная фаза $Ba_4(Ti,Nb)_8[Si_4O_{28}]Cl$ . «Луна-24».**

На сколе крупной силикатной частицы, той же где были найдены самородные железо, медь и олово, обнаружен крупный, около 20 мкм, агрегат уплощенных частиц, в рентгеновском спектре которого одновременно отмечались пики титана и бария, кремния и хлора. Распределение элементов по площади подтвердило вхождение в состав и кислорода. Еще одна 10-ти микронная частица гексагонального габитуса и имеющая такой же рентгеновский спектр была найдена на сколе другой силикатной частицы.

Состав первой частицы пересчитывается на эмпирическую формулу  $Ca_{1.01}Ba_{8.79}Ti_{5.77}Si_{4.38}O_{29.08}Cl_{2.04}$ , что соответствует идеальной формуле:  **$CaBa_9Ti_6Si_4O_{29}Cl_2$** .

Состав второй частицы пересчитывается на формулу  $Ca_{0.83}Ba_{9.72}Ti_{5.07}Si_{4.21}O_{28.02}Cl_{2.18}$ , что ближе идеальной формуле:



*На Земле* минерала с подобным составом пока не обнаружено. Близким к найденной минеральной фазе по набору элементов и отношению Si:O минералом является баотит  $Ba_4(Ti,Nb)_8[Si_4O_{28}]Cl$ . Баотит встречен в нескольких геологических ситуациях. Прежде всего, в разнообразных гидротермалитах и пегматитах связанных с массивами щелочных гранитов и сиенитов (в ассоциации с кварцем, альбитом либо натролитом). В данной ситуации наблюдаются умеренно ниобиевые (1-12%  $Nb_2O_5$ ) разновидности минерала. Высокониобиевые ( $\geq 20\%$   $Nb_2O_5$ ) разновидности характерны для фенитов, связанных со своеобразными низкотемпературными богатыми Ba, Sr и REE карбонатитами (Бирая в

Вост. Сибири, Коуэн Крик в Новой Зеландии). И, наконец, чисто титановый баотит отмечен в качестве акцессорного минерала в жильных щелочных базальтоидах Моравии.

**На Луне.** По-видимому, с учетом состава, обнаруженная лунная фаза генетически наиболее близка третьему типу проявлений баотита. По аналогии вероятнее всего данная минеральная фаза является продуктом поздней магматической кристаллизации лунных базальтоидов. Однако, учитывая ультрадисперсную размерность найденной фазы, проводить прямые аналогии может быть не совсем корректно. Если и проводить сопоставления с земными минералами, то только с имеющими и аналогичную размерность. Поэтому нельзя исключить для лунной фазы и вариант образования из газовой среды с галогеном в виде транспортного носителя.

#### **Сложный S, Cl-содержащий оксид Sb и Na. «Луна-24».**

В ходе изучения пробы из Моря Кризисов на фоне минералов с низким средним атомным номером внимание привлекла яркая в отраженных электронах частица размером менее 2 мкм. Ее рентгеновский спектр содержал в основном пики сурьмы, и сначала выдвигалось предположение о металлической фазе. Однако внимательный анализ спектра показал повышенный для флуоресцентного возбуждения пик кислорода. Яркость частицы в отраженных электронах также была недостаточна для металлической Sb. Тогда были получены карты распределения элементов по этому участку и в том числе кислорода. Они подтвердили факт вхождения кислорода в состав этой частицы и, следовательно, она представляет собой оксид сурьмы. Результат нормированного количественного анализа состава этой фазы:  $Sb_2O_3=88.10$ ,  $Na_2O=8.85$ ,  $S=4.27$ ,  $Cl=1.15$ ,  $Sum=102.37$ ,  $-O=S+Cl=2.40$ ,  $Sum\ 99.97$  вес. %. Такой состав пересчитывается на эмпирическую формулу  $Na_{8.99}Sb_{19.01}S_{4.19}Cl_{1.01}O_{28.32}$ , что соответствует идеальной формуле  $Na_9Sb_{19}S_4O_{28.5}Cl$ .

**На Земле** в настоящее время известно 7 натрий-сурьмяных кислородсодержащих минералов сходного состава (не содержащих Ti, Ta, Ca, Zr), только три из них содержат серу – джерстлиит  $Na_2(Sb,As)_8S_{13} \cdot 2H_2O$ , оттенсит  $(Na,K)_3[Sb_2O_3]_3[SbS_3] \cdot 3H_2O$  и цетинеит  $(K,Na)_6[Sb_2O_3]_6[SbS_3]_2(OH)_{0.5} \cdot 6.5H_2O$ . По аналогии с формулами оттенсита и цетинеита можно представить идеальную формулу лунной фазы в виде  $Na_9[Sb_2O_3]_9[SbS_3]SO_{1.5}Cl$  или  $Na_9[Sb_2O_3]_9[SbS_3]SO_{2-x}Cl$ . Все три земных минерала связаны с поверхностными процессами и образуются в водной среде при осадконакоплении или при окислении сурьмяных руд и шлаков.

**На Луне.** Лунная фаза по понятным причинам безводна и вероятнее всего образовалась в низкотемпературной зоне фумарол связанных с базальтовым вулканизмом при вероятном участии галогена и серы в качестве транспортных элементов.

#### **Гадолиниевые минеральные фазы. «Луна-24».**

В пробах АС "Луна-24" среди фрагментов силикатов и стекол субмикронного размера были найдены семь частиц неизвестных ранее редкоземельных минеральных фаз. Все семь обнаруженных частиц 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. Располагая двумя анализами состава – объединенным (частица + силикат) и анализом чистого силиката – оказалось возможным определить химический состав редкоземельных частиц, поскольку в них отсутствовали некоторые элементы, содержащиеся в силикатах.

Лишь две из семи частиц имеют близкий состав и, видимо, представляют одну минеральную фазу (табл. 2). Он удовлетворительно пересчитывается на формулу:  $(\text{Gd}_{0.57}\text{Ca}_{0.37}\text{Th}_{0.04})_{0.98}(\text{Fe}_{0.74}\text{Zr}_{0.13})_{0.87}\text{Al}_{1.01}\text{Si}_{1.13}\text{O}_{6.08}$  или упрощенно  $\text{GdFe}^{2+}\text{AlSiO}_6$ .

Для остальных частиц расчет дал следующие эмпирические формулы (во всех случаях Fe считалось двухвалентным):

$(\text{Gd}_{3.94}\text{Ca}_{1.68}\text{Th}_{0.42})_{6.04}\text{Fe}_{4.96}\text{Zr}_{0.99}\text{O}_{15.38}$  или упрощенно  $\text{Ca}_2\text{Gd}_4\text{Fe}_5\text{ZrO}_{15}$

$(\text{Gd}_{2.41}\text{Ca}_{1.18}\text{Th}_{1.07})_{4.66}(\text{Zr}_{3.25}\text{Ti}_{2.82}\text{Al}_{1.27})_{7.34}\text{O}_{20.98}$  или  $\text{CaGd}_3\text{ThAlTi}_3\text{Zr}_3\text{O}_{21}$

$(\text{Th}_{3.46}\text{Gd}_{1.98}\text{La}_{0.34})_{5.78}\text{Al}_{3.08}(\text{Ti}_{2.74}\text{Zr}_{2.18})_{4.92}\text{O}_{24.86}$  или  $(\text{Gd,Th,La})_3\text{Th}_3\text{Al}_3\text{Ti}_3\text{Zr}_2\text{O}_{25}$

$(\text{Gd}_{2.65}\text{Ce}_{1.13}\text{U}_{0.13})_{3.91}(\text{Zr}_{3.57}\text{Al}_{1.39}\text{Ti}_{1.13})_{6.09}\text{O}_{17.30}$  или  $(\text{Gd,Ce})_4\text{Zr}_4\text{Al}_2\text{O}_{17}$

$(\text{Gd}_{1.15}\text{Ca}_{0.49}\text{Th}_{0.42})_{2.06}(\text{Ti}_{1.07}\text{Zr}_{0.88})_{1.95}\text{O}_{6.96}$  или  $\text{Gd}_2\text{ZrTiO}_7$ ,

что отдаленно напоминает стехиометрию  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  цирконолита  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ , неоднократно отмечавшегося в лунных породах.

Химический состав \* обогащенных гадолинием фаз из реголита Моря Кризисов (ан. 1-6) и эксгалтагов вулкана Кудрявый (ан. 7), (вес. %).

Табл. 2

анализ	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	21.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	15.2	5.4	6.5	15.8	42.2
ZrO <sub>2</sub>	4.8	8.7	27.1	6.5	32.0	20.2	0.0
ThO <sub>2</sub>	3.4	7.9	19.1	72.7	0.0	20.4	0.0
UO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	0.0	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.9	0.0	4.4	3.8	5.1	0.0	0.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	0.0
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	13.5	0.0	0.0
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.4
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.9	51.1	29.7	8.7	34.9	38.6	43.4
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.5
CaO	6.4	6.8	4.5	0.0	0.0	5.1	0.0
FeO	16.5	25.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Sum	99.8	100.0	100.0	98.9	94.6	100.0	99.9

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

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 фаз. Кроме того, элементный состав всех обнаруженных фаз весьма близок.

Следует особо отметить, что столь высокие содержания актиноидов (3-72 вес.% ThO<sub>2</sub> и 2.5 вес.% UO<sub>2</sub>) 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 REE на Луне. Как видно из таблицы 2, только две фазы (ан.4 и 5) наряду с гадолинием содержат другие лантаноиды (1.3 вес.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 13.5 вес.% Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно). В остальных Gd является единственным лантаноидом при аналитических пределах обнаружения 0.3-0.8 вес.% (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 [V.V. Seredin., 1996; Середин В.В., 1998; Середин В.В. и др., 2007], где пласты лигнита работали как своеобразная хроматографическая колонка [Seredin V.V., 1996]. В зоне окисления медно-уранового месторождения Шинколобве (Заир) открыт единственный на Земле собственный минерал гадолиния – леперсонит - (Gd)Ca(Gd,Dy)(UO<sub>2</sub>)<sub>24</sub>[CO<sub>3</sub>]<sub>8</sub>[SiO<sub>4</sub>]<sub>4</sub>(OH)<sub>36</sub>\*42H<sub>2</sub>O [Deliens M., 1982]. При этом количество гадолиния в нем весьма невелико – 2.11% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при суммарном содержании REE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.69 мас.%. До самого последнего времени на Земле не наблюдалось существенного фракционирования Gd в гипогенных условиях. Однако, недавно в составе фумарольных эксгалитов (t ≈ 650°C) вулкана Кудрявый (о-в Итуруп, Южные Курилы) была обнаружена необычная ассоциация редкоземельных минералов, напоминающая описываемую лунную ассоциацию. Наряду с монацитом-(Ce) с вполне обычным распределением РЗЭ были встречены микронные зерна трех необычных фаз: селективно цериевый силикат - (Ce,La)AlSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, и два титаната, селективно иттриевый - Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и селективно гадолиниевый. Состав последнего приведен в *таблице (ан.7)*. Он удовлетворительно пересчитывается на эмпирическую формулу:

$(Gd_{0.91}Eu_{0.20}Ho_{0.07}Sm_{0.03})_{1.21}Ti_{2.00}O_{5.82}$ , или упрощенно GdTi<sub>2</sub>O<sub>5.5</sub>, что близко к формуле безводного аналога лукасита-(Ce) CeTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH).

К сожалению, большинство встреченных нами лунных фаз, по-видимому, не имеет аналогов среди известных минералов, с которыми можно было бы сравнить их структурные формулы, 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 окислов и силиката могла образоваться как специфический продукт эксгалитивной активности на ее поверхности. Экспериментальными работами подтверждено аномальное поведение некоторых элементов, в частности U и Zr, при кратковременных ударных процессах [Диков Ю.П. и др., 1990]. Можно только предполагать, что аномальное глубокое фракционирование лантаноидов также имеет место при неизвестных нам пока

специфических условиях. Встреченные в той же пробе реголита зерна монацита-(Ce) имеют кластогенное происхождение и их источником являются интрузивные лунные породы. Механизм фракционирования REE приведший к образованию описываемых многокомпонентных минеральных фаз, очевидно, существенно отличен от механизма дробной конденсации импактных газов, предположительно способствовавшему образованию самородного церия [Богатиков О.А. и др., ДАН, 2002], обнаруженного в одной из проб реголита, доставленного той же АС «Луна-24».

#### **Оксид рения $Re_nO_m$ и перренат калия $KReO_4$ . «Луна-16».**

Одновременно с находкой в пробе реголита из Моря Изобилия сферических агрегатов самородного рения [Богатиков О.А. и др., 2004], 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 существенно 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, тесно контактирующие с самородным рением оказались его оксидом. Количественный анализ его рентгеновского спектра оказался невозможен, так как кислород флуоресцентно возбуждается в органическом скотч-подложке. Поэтому нет возможности определить, какой именно из устойчивых оксидов рения срастается с металлическим рением, но что это именно оксид свидетельствуют карты распределения кислорода и рения. Так, 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. Точечный анализ состава, выполненный от сферических ярких частиц, подтвердил, что они являются самородным рением. Спектр, полученный же от окружающих кристаллов, содержал пики рения кислорода и калия. Попытка осуществить количественный анализ отдельно лежащих кристалликов при ускоряющем напряжении 8 кВ позволила лишь установить отношение между рением и калием, равное, в пределах точности, один к одному. Оценить содержание кислорода не представлялось возможным из-за флуоресценции подложки.

Карты распределения кислорода, рения и калия 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 одному, можно предположить, 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 обе фазы 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.

Поскольку наблюдается тесная ассоциация всех трех рениевых фаз и наличие непрореагировавшего металлического рения, приходится предполагать, что реакции, приведенные выше, еще продолжаются. 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  $\text{Re}^0$ , имеет сферическую, неразрушенную, форму частиц, что противоречит сделанному выводу. К тому же в их ближайшем окружении отсутствуют К-содержащие фазы, а избирательный транспорт калия на расстояние в несколько сотен микрон выглядит слишком гипотетичным.

В качестве альтернативной гипотезы можно рассмотреть вариант происхождения перрената калия из газовой среды с одновременным низкотемпературным образованием сферических агрегатов самородного рения из нанокластеров [Мохов А.В. и др, 2006].

Рост же оксида рения (необязательно именно  $\text{Re}_2\text{O}_7$ , стабильным может быть, например  $\text{ReO}_3$ ) 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, что вполне возможно даже в лунных условиях.

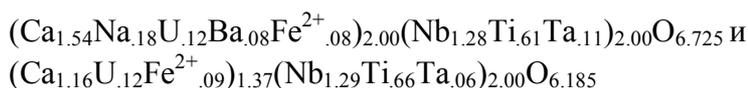
Обе эти гипотезы уязвимы для критики и, видимо, установить истинный способ образования этих рениевых агрегатов удастся только после физико-математического моделирования соответствующих процессов.

### **Пирохлоры. «Луна-24».**

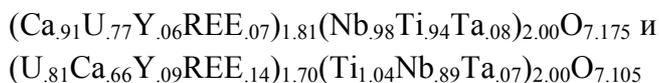
В пробе грунта, доставленной АС "Луна-24" из моря Кризисов, найдены три сравнительно крупные (3 – 7 мкм.) частицы окружающие частицу силиката, качественный рентгеноспектральный анализ которых выявил наличие в значительных количествах ниобия.

Кроме того, в той же самой ассоциации минеральных частиц, в которой были обнаружены частицы флюорита, выделялись своей яркостью в отраженных электронах еще две частицы: одна крупная, размером порядка 10 мкм., и мелкая – около 3 мкм. В рентгеновских спектрах этих частиц также преобладали пики ниобия.

Количественный анализ элементного состава этих частиц, выполненный с нормировкой по сумме к 100%, позволил разделить обнаруженные ниобаты на две разновидности. Три первых зерна с приблизительными эмпирическими формулами:



следует отнести к высоко титановому пирохлору, переходному к бетафиту. Два других зерна, тесно ассоциирующих с другими минеральными фазами, с составом:



являются обогащенным ураном бетафитом. Оба минерала имеют ряд черт, сближающих их и ряд существенных отличий. Оба обогащены титаном, ураном и танталом, а также отличаются невысоким дефицитом кристаллохимической позиции А. Вместе с тем, бетафиты обогащены REE и Y, а пирохлоры железом и барием. Бетафиты отличаются избыточным зарядом катионов, что, по-видимому, связано с завышением содержания кальция, попавшего в зону анализа из окружающих кристаллы бетафита флюорита, апатита и сульфата кальция. В любом случае, данный бетафит относится к оксиразновидности, не содержащей фтора и гидроксидов. Пирохлоры напротив анионодефицитны и, по-видимому, должны содержать существенное количество фтора или гидроксидов. Поскольку их рентгеновские спектры фтора не содержат остается сделать выбор в пользу гидроксильной группы.

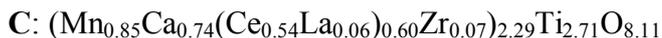
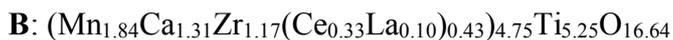
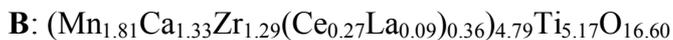
**На Земле.** Оба минерала попадают в поле составов «гатчетолита» - обогащенной титаном, ураном и танталом разновидности пирохлора. Гатчетолиты являются типоморфными минералами границы альбит-кальцитовой и амфибол-доломит-кальцитовой фаций карбонатитового процесса [Самойлов В.С., 1977]. На Земле нигде кроме карбонатитов гатчетолиты встречены не были. К сожалению, в изученной пробе реголита не было обнаружено карбонатов кроме бастнезита-(Ce) - ни кальцита, ни доломита. Однако на Земле известны карбонатитовые образования и существенно магнетит-фосфат-сульфатного состава – это целестин-апатит-ангидрит-магнетитовые карбонатиты массива Мушугай Худук в ЮВ Монголии.

**На Луне.** Благодаря перечисленным выше особенностям обнаруженных нами тантало-ниобатов и используя данные по минералогии земных представителей группы пирохлора можно сделать вывод о том, что они образовались последовательно в ходе единого процесса, причем бетафиты были более ранними, а пирохлоры поздними. Однако, учитывая их размерный фактор, видимо стоит воздержаться от прямых сопоставлений с земными минералами.

#### **Титанаты марганца и перовскит. «Луна-24».**

Одной из первых находок в препарате из Моря Кризисов оказался сросток неправильной формы размером 20-25 мкм. Спектр рентгеновского излучения от этого сростка содержал пики O, Ti, Mn, Zr, Ca, легких лантаноидов с отчетливым преобладанием Ce и незначительные пики Si и Al. Для того чтобы идентифицировать минеральные фазы, было необходимо максимально уменьшить область возбуждения рентгеновского излучения в точке анализа. По этому, учитывая результаты качественного определения элементов, на сканирующем электронном микроскопе было установлено ускоряющее напряжение 12 кВ. В этом режиме со сростка были получены карты распределения элементов в рентгеновском характеристическом излучении элементов: Ti –

Ka, Mn – Ka, Ca – Ka, Ce – La и Zr – La. На снимках отчетливо выделяются как минимум четыре фазы. Фаза **A** существенно обогащена Ce (самая яркая в отраженных электронах); фаза **B** – Zr, фаза **C** образует хорошо индивидуализированные прямоугольные кристаллы с Ti и Mn и фаза **D** состоит в основном из Ca и Ti. Все фазы содержат кислород. Для выполнения количественного нормированного анализа удалось выбрать участки только на фазах **A**, **B** и **C**. Результаты в пересчете на формульные коэффициенты:



Фаза **A** имеет идеализированный состав  $\text{CaMn}_2\text{Ce}_2\text{Ti}_5\text{O}_{16}$ , фаза **B** –  $\text{CaMn}_2\text{ZrTi}_6\text{O}_{17}$ , фаза **C** –  $\text{CaMnTi}_3\text{O}_8$ , точно не проанализированная фаза **D** скорее всего представляет собой перовскит –  $\text{CaTiO}_3$ .

*На Земле* из всех этих фаз известен лишь перовскит.

*На Луне* ранее перовскит, подтвержденный хотя бы качественным анализом, не отмечался [Фрондел Дж, 1978]. Остальные три фазы не имеют природных и синтетических аналогов. Изученный сросток сложен из четко индивидуализированных фаз, состоящих из варьирующих количеств одних и тех же элементов – Ti, Mn, Ca, REE и Zr и не имеет ясно выраженных структур распада твердого раствора. Из этого факта можно сделать вывод, об его образовании при относительно низких температурах, когда изоморфная емкость индивидуальных фаз была незначительной. Таким образом, логично предположить, что данный агрегат титанатов и перовскита образовался на позднемагматической стадии формирования лунных базитов либо на конечной стадии процессов синтеза из газовой фазы.

#### **Апатит. «Луна-24».**

В той же самой ассоциации минеральных частиц, в которой были обнаружены ниобаты и флюорит, зафиксирована микронного размера частица, качественный анализ рентгеновского спектра которой показал наличие пиков кальция и фосфора, интенсивности которых превалируют над интенсивностью пиков других элементов, а именно F, Al, Si, S, Fe и следы редких земель. При этом избыток кальция приходится на долю кальцийсодержащего алюмосиликата и сульфата кальция, тесно ассоциирующих с этой частицей, а фтор и редкие земли явно присутствуют именно в анализируемой частице. Влияние соседних частиц, к сожалению, обстоятельство не позволило выполнить даже нормированный количественный анализ состава. Однако качественный набор элементов позволяет достаточно уверенно идентифицировать найденную частицу как фторапатит с незначительным содержанием легких лантаноидов.

*На Земле* апатит можно обнаружить практически в любой магматической или метаморфической горной породе содержащей достаточное количество кальция и фосфора. Значительные его количества можно обнаружить в различных пегматитах и метасоматических образованиях. Значительное количество хемогенного и кластогенного

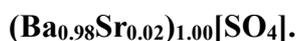
апатита заключено в осадочных горных породах. В поверхностных условиях апатит весьма устойчив и накапливается в россыпях и корах выветривания.

Промышленные скопления апатита связаны с массивами щелочных сиенитов, осадочными фосфоритами, карбонатитами и габброидами.

*На Луне* неоднократно отмечался хлор- и фторапатит как акцессорный минерал различных базальтоидов и компонент брекчий и реголита. В данном случае благодаря ассоциации изучаемого фторапатита с флюоритом, минералами группы пирохлора, бастнезитом-(Ce), баритом и ангидритом естественно предположить его магматическое происхождение.

#### **Барит $Ba[SO_4]$ . «Луна-16», «Луна-20».**

На поверхности одной из крупных частиц самородного алюминия (проба материкового грунта, АС "Луна-20") в окружении микрочастиц гидрооксихлорида алюминия и мелких выделений силикатов обнаружена плотная группа частиц, яркость которых в отраженных электронах существенно превышала яркость окружающих фаз и матричного алюминия. Рентгеновский спектр от них содержал высокоинтенсивные пики бария, серы и кислорода, пик алюминия средней интенсивности, и незначительные пики Mg, Si, Cl и Ca. Пики малой интенсивности явно регистрировались от флуоресцентно возбуждаемых близко расположенных частиц силикатов и гидрооксихлорида Al, пик алюминия фиксировался также от алюминиевой частички, на которой находились все анализируемые объекты. Соответственно, в состав найденных ярких частиц явно входили барий, сера и кислород. Этот факт был подтвержден непосредственно картинками распределения всех упомянутых элементов по площади. Состав барита отличается высокой чистотой. Его анализ после вычета состава матрицы пересчитывается на формулу



Еще одна частица барита с явными кристаллическими очертаниями была обнаружена в пробе реголита из Моря Изобилия. В рентгеновском спектре от этой частички 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 редкометальных 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*, Можно предположить, что образование барита в образцах лунного реголита связано с гидролизом гипотетического нового минерала – сульфида бария BaS – аналога ольдгамита CaS и найнинджерита MgS. Гидролиз этого минерала протекал после разгерметизации препарата при его контакте с земной атмосферой, насыщенной парами воды, по многостадийной реакции  $2\text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O}_2 = \text{BaSO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{S}$  (I)  $2\text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} + 4\text{O}_2 = 2\text{BaSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$  (II). Сумма реакций (I) и (II) приводит к реакции (III)  $\text{BaS} + 2\text{O}_2 = \text{BaSO}_4$ , которая, однако, напрямую в сухих условиях не идет. Происхождение протоминерала BaS может быть лунным вулканически-экспаллятивным, 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 экспаллятивное, по аналогии с земными фумаролами.

#### **Целестин Sr[SO<sub>4</sub>]. «Луна-16».**

В одном из препаратов реголита из Моря Изобилия была обнаружена отдельно лежащая на скотче-подложке частица размером примерно 10 мкм. Она представляла собой однородный агрегат наноразмерных кристаллов, не имеющих закономерной ориентации. По данным рентгеновского анализа в ее составе зафиксированы только Sr, S и O. Результаты количественного расчета показали, что найденная минеральная фаза представлена чистым стехиометричным Sr[SO<sub>4</sub>].

*На Земле* целестин наиболее распространен в карбонатных и сульфатных осадочных породах. Как и барит, он часто образуется в зоне смешения 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 низкотемпературных гидротермально-метасоматических карбонатитов. Для образования целестина, также как и барита, необходимы богатые кислородом условия с преобладанием сульфатной серы над сульфидной.

*На Луне* образование целестина по понятным причинам затруднено. Обнаруженный нами целестин вероятнее всего, как и барит, образовался в результате гидролиза и окисления лунного протоминерала SrS после разгерметизации препарата в земной атмосфере 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 обнаруженного 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, щелочноземельных сульфидов – SrS и BaS.

#### **Сульфат кальция. «Луна-24».**

Основную массу ассоциации минеральных частиц, в которой были обнаружены ниобаты, флюорит и апатит, составляют ультрадисперсные частицы, в составе которых, по данным качественного рентгеновского анализа, фиксируются пики кальция, серы и

кислорода. Не имея возможности выполнить структурные исследования этой минеральной фазы, можно лишь заключить, что она является одним из сульфатов кальция.

*На Земле* сульфаты кальция - ангидрит  $\text{CaSO}_4$ , бассанит  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  и гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  наиболее распространены в хемогенно-осадочных горных породах, порой слагая значительные по объему мономинеральные толщи. Вместе с тем все три минерала отмечаются в продуктах современной фумарольной деятельности на вулканах с различным составом излившихся лав. При этом первичным минералом несомненно был ангидрит, позднее в различной степени гидратированный. Гидратация ангидрита до гипса сопровождается значительным увеличением объема и образованием структур расширения с характерной морфологией. С различного рода вулканитами часто связаны зоны метасоматической ангидритизации и огипсования порой весьма существенные по объему. Магматический ангидрит, кристаллизовавшийся из расплава одновременно с силикатами и кварцем, отмечался в докембрийских гнейсах Сваколпунд (Намибия). Известны ангидрит-содержащие карбонатиты и магматические апатит-ангидрит-магнетитовые породы (массив Мушугай Худук, Монголия). Кроме того, известны многочисленные примеры гидротермальных жил, где сульфаты кальция играют роль жильного выполнения, и метаморфических горных пород, где эти минералы имеют второстепенное значение после силикатов и карбонатов.

В поверхностных условиях эти минералы неустойчивы – подвержены гидратации или растворению.

*На Луне* отмечается впервые. Исходя из факта безводности Луны, исходным минералом реголита несомненно был ангидрит. Однако благодаря дисперсности частиц, в настоящее время он может быть частично или полностью гидратирован. В данном случае благодаря ассоциации ангидрита с флюоритом, минералами группы пирохлора, бастнезитом-(Ce), баритом и фторапатитом ангидрит предположительно также имеет магматическое происхождение. Менее вероятным кажется образование его из газовой фазы с образованием промежуточного сульфида.

#### **Сульфат (сульфит?) меди $\text{CuSO}_4$ . «Луна-20».**

В тесном сростании с силикатом (возможно стеклом) обнаружены сферические образования микронного размера рентгеновский спектр которых содержит отчетливые пики меди, серы и кислорода, причем кислорода заведомо больше, чем необходимо для компенсации элементов, возбуждаемых в силикатной матрице. Полуколичественный элементный анализ этих сферических фаз показал, что медь и сера относятся друг к другу как один к одному. Поэтому логично предположить, что кислородным соединением с подобным отношением основных элементов является  $\text{Cu}[\text{SO}_4]$  или  $\text{Cu}[\text{SO}_3]$ .

*На Земле* сульфаты меди, как правило, распространены в зонах окисления сульфидных медных месторождений, в определенных участках которых могут образовывать заметные скопления. Вместе с тем безводный сульфат меди халькокианит встречается в высокотемпературных фумаролах, где ассоциирует с теноритом  $\text{CuO}$ , долерофанитом  $\text{Cu}[\text{SO}_4]\text{O}$  и различными оксихлоридами и оксихлорсульфатами меди (Толбачик, Везувий, Исалько).

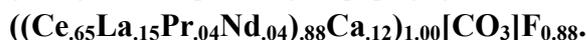
В поверхностных условиях неустойчивы благодаря легкой растворимости, гидратации или наоборот дегидратации. В комнатных условиях наиболее устойчив бонаттит  $\text{Cu}[\text{SO}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Сульфиты меди на Земле не известны, однако имеется её селенит – халькоменит  $\text{Cu}[\text{SeO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , а также большое количество сложных селенитов меди с дополнительными катионами и анионами образующихся на фумаролах (Толбачик) и в зоне окисления урановых месторождений (Заир).

*На Луне* подобная фаза отмечается впервые. Логично предположить, что изначально это был безводный халькокианит, отложившийся из газовой фазы. С другой стороны окислительная обстановка на выходе земных фумарол и в лунных газовых средах существенно различна. Поэтому в данном случае не исключена вероятность отложения и сульфита меди  $\text{Cu}[\text{SO}_3]$ .

#### **Бастнезит. «Луна-24».**

На сколе крупной силикатной частицы в состав которой, помимо кремния, входят магний, кальций и железо, удалось зафиксировать нарастающую на него микронную частицу. Рентгеновский спектр, полученный от этой частицы, содержал как пики элементов силикатной матрицы, так и набор интенсивных пиков легких лантаноидов. Удалось выполнить количественный элементный анализ этой частицы в режиме нормировки к 100%. С учетом влияния матрицы данные об элементном составе пересчитывается на следующую эмпирическую формулу:



*На Земле* бастнезит-(Ce) является самым распространенным фторкарбонатом REE. В качестве акцессорного минерала он встречен в разнообразных магматических и метаморфических породах кислого и среднего состава. Однако в значительных количествах вплоть до породообразующих бастнезит известен только в поздних карбонатитах доломит-анкерит-хлоритовой фации. С карбонатитами такого типа связаны крупнейшие на земле месторождения LREE Баян-Обо и Маунтин-Пасс. Карбонатитовое Fe-Sr-P-LREE месторождение Мушугай Худук (Ю-В Монголия) генетически связано с щелочными базальтоидами. Именно здесь встречены трубки взрыва выполненные своеобразными апатит-целестин-ангидрит-магнетитовыми породами магматического происхождения.

*На Луне* бастнезит отмечается впервые. Исходя из его ассоциации с минералами группы пирохлора, фторapatитом, флюоритом, баритом и ангидритом есть все основания предполагать его магматическое происхождение.

#### **Пленка С-О (-Н?). «Луна-24».**

В отличие от предыдущих работ, объектом изучения которых являлась самая тонкая фракция проб лунного грунта, доставленного на Землю советскими автоматическими станциями "Луна-16" (Море Изобилия), "Луна-20" (континентальный грунт) и "Луна-24" (Моря Кризисов), на этот раз исследовались самые крупные фрагменты грунта из Моря Кризисов размером до 1 мм. Препарат содержал фрагменты реголита, извлеченные из самой глубокой части керна соответствующей диапозону глубин 1.84-1.89 м. (24184.4-9).

Ранее уже неоднократно делались попытки поиска интересных минеральных фаз в столь крупных фракциях, однако до сих пор ничего заслуживающего внимания в них не было найдено. Однако несколько последних препаратов оказались исключительно интересными. Препараты готовились по предельно простой технологии – отдельные частички проб с помощью иглы дикобраза переносились на углеродный двухсторонний скотч, предварительно приклеенный к алюминиевому столику для сканирующего микроскопа. Свободная поверхность столика покрывалась слоем графитового клея для максимального предотвращения флуоресцентного возбуждения алюминия.

Одной из первых частиц привлекшей внимание оказался крупный осколочный фрагмент стекла. Нижняя на снимке грань частицы оказалась покрыта трещиноватой местами корочкой. В отраженных электронах, по сравнению с лежащими на поверхности частицами самородных металлов, корочка выглядела намного темнее и, следовательно, ее средний атомный номер должен быть существенно меньше, чем у металлов. Рентгеновские энергодисперсионные спектры, полученные в разных точках от этой корочки содержали, помимо углерода и кислорода, только пики молибдена. Если углерод и кислород списывать на эффект флуоресценции в пленке-подложке, то в составе корочки оставался один молибден, что явно противоречит ее контрасту в отраженных электронах. Решить загадку удалось детально рассмотрев край скола частицы стекла. В этом месте по сколу образовался разрыв корочки и стало заметно ее двухслойное строение. Нижний, примыкающий к стеклу, слой имеет в отраженных электронах яркость характерную для чистых металлов, тогда как верхний слой существенно темнее даже матричного стекла. Суммарная толщина обоих слоев корочки в месте разрыва не превышает 0.5 мкм, что делает невозможным количественную оценку химического состава слагающих ее слоев в сканирующем электронном микроскопе, но, однако, позволяет выполнить качественный их анализ.

Для этого предварительно был выполнен набор рентгеновского спектра с торцевой поверхности места разрыва корочки, что подтвердило наличие в ней углерода, кислорода и молибдена. Затем ускоряющее напряжение было понижено до 8 kV с целью максимального уменьшения зоны анализа и улучшения условий для генерации пиков легких элементов, в частности углерода и кислорода, сохранив при этом возможность возбуждения для пиков Mo L-серии. Для анализа был выбран оторвавшийся в зоне разрыва фрагмент корочки. Он показал, что периферийная часть частички содержит существенно большее количество углерода и кислорода, чем яркий ее центр. Контраст частички во вторичных и отраженных электронах и данные рентгеновского элементного анализа позволяют сделать вывод, что центральная часть частицы сложена самородным молибденом, который как бы "обернут" легкой пленкой с существенным преобладанием углерода и кислорода в своем составе. Попытка полуколичественного расчета спектра этой пленки дает основание сделать предположение о вероятном вхождении в ее состав незначительного количества серы, впрочем, этот факт нельзя считать доказанным.

Таким образом, можно считать, что и основная часть корочки состоит из двух слоев: внутреннего - из самородного молибдена, и внешнего – из кислородсодержащего высокоуглеродистого вещества с возможной примесью серы. Участие во внешнем слое

металлического молибдена возможно лишь в очень небольших количествах, либо вовсе исключено.

Обращает на себя внимание тот факт, что самородный молибден встречается на других, сколотых гранях стеклянной частицы в виде цепочек сферических агрегатов размером до 1 мкм, расположенных по стенкам вскрытых полостей и по трещинам. Однако в этом случае никакой органической пленки на них нет. Отсюда можно заключить, что высокоуглеродистая пленка осаждалась позже молибденовой, когда трещины, по которым кластеры Мо проникали внутрь стеклянной матрицы, оказались им же уже запечатанными.

Первоначально выдвигалось предположение, что высокоуглеродистая пленка могла образоваться на поверхности частиц в результате воздействия выхлопа ракетных двигателей посадочной ступени автоматической станции. Однако факт отбора фрагментов с максимальной глубины свыше 1.84 метра и отсутствие каких либо признаков такого загрязнения в выше лежащих пробах делает эту гипотезу невероятной.

*На Земле* находок самородного молибдена до сих пор сделано не было. Поэтому не существует земных аналогий для интерпретации описываемой ассоциации самородного молибдена и высокоуглеродистой фазы.

*На Луне.* Природу углеродистой пленки применявшимися методами уточнить невозможно. Можно предположить, что равновероятны две возможности: либо обнаружена высокомолекулярная органика углеводородного состава (битуминозное вещество), либо с существенно углеродное графитоподобное (углистое) вещество.

Таким образом, можно предложить две гипотезы образования встреченной ассоциации – импактную (метеоритно-кометную) и эксгалятивно-фумарольную.

Рассматривая вариант внешнего удара надо учитывать кратковременность процесса, когда высокотемпературная и, возможно, высокобарическая, фаза сменилась низкотемпературной в доли секунды, максимум в единицы секунд. Не смотря на это, можно считать вероятным отложения молибденовой пленки толщиной в четверть микрона при условии достаточного содержания молибдена в области импактного события. Следовательно, либо объект-ударник, либо объект-мишень должны были содержать значительное количество молибдена.

Длительность низкотемпературной фазы могла быть существенно большей, чем высокотемпературной. На протяжении этого этапа мог продолжаться процесс роста микронных сфер молибдена в ограниченных полостях по механизму кластерной сборки, рассмотренному нами ранее [Мохов А.В. и др., 2007] и, также, процесс отложения углеродистой фазы. У нас нет никаких данных, позволяющих судить о реальном составе этой фазы кроме, как приведенного свидетельства о наличии в ее составе углерода и кислорода. В случае импакта углерод, видимо, должен был находиться в составе объекта-ударника, тогда как кислород равновероятно мог быть испарен в результате удара как из объекта-ударника, так и из объекта-мишени, т.е. лунной поверхности. Учитывая это, можно предполагать, что объектом-ударником мог быть как метеорит, так и кометный фрагмент, содержащие углерод. Вопрос о большом количестве молибдена остается открытым, поскольку ни в метеоритном, ни в лунном веществе столь существенных его количеств до сих пор не отмечалось.

По вполне понятным причинам, в земных условиях фактов обнаружения высокомолекулярных углеводородов и углистого вещества в продуктах высокотемпературной вулканической деятельности не отмечалось. Однако достаточно известны находки битумов и циклических углеводородов в районах низкотемпературной (сульфатарной стадии) фумарольной активности. Вопрос же участия углеводородов в магматическом процессе практически любого состава (от кислого до ультраосновного) давно уже не вызывает никаких сомнений.

Весьма вероятно, что углеводороды, участвовавшие в эксгалятивном базальтовом морском вулканизме Луны в безвоздушных условиях свободно могли накапливаться в приповерхностных, устьевых частях фумарол и на лунной поверхности вблизи их выхода. Таким образом, агрегаты самородного молибдена могли образовываться в ходе эксгалятивного вулканизма на поверхности трещин газоподводящих каналов путем нанокластерной сборки и затем, при снижении температуры, перекрываться отложениями твердых углеводородов. Единственным ограничителем образования самородного молибдена здесь является необходимость низкого потенциала активности серы в вулканических газах. В противном случае вместо самородного молибдена отлагался бы молибденит. Вполне вероятно, что эксгалятивное отложение различных углеводородов (от метана до битумов) в ходе лунного вулканизма было весьма широкомасштабным процессом. Возможно, что суммарный тоннаж накопленных аутигенных углеводородов превосходит по объему таковой дейтерийсодержащих метана и этана привнесенных на Луну солнечным ветром [Pillinger C.T., 1977; Murphy R.C., 1972]. В данном случае ассоциация с самородным молибденом позволила нам обнаружить скопления углеводородов, поскольку в большинстве случаев они могли пропускаться из-за особенностей выбранной нами методики исследования реголита.

Таким образом, выяснение химической природы обнаруженного нами высокоуглеродистого вещества могло бы склонить весы в сторону той или иной гипотезы образования его и ассоциирующего с ним самородного молибдена. В случае подтверждения его графитоподобности можно было бы с большой степенью вероятности говорить об ксеногенной импактной природе всей ассоциации. С другой стороны выявление в углеродистых пленках высокомолекулярных углеводородов практически однозначно подтвердило бы их аутигенное эксгалятивное происхождение. Ее косвенным подтверждением является также заметное содержание в углеродистом веществе кислорода и, возможно, серы, что более вероятно для битумов, чем для углистого вещества. И, не зная достоверно состав углеродистой пленки, нельзя судить о степени влияния на процесс ее образования солнечного ветра.

### **Заключение.**

Обнаружены и изучены двадцать три ранее неизвестные в природе и тридцать новых для Луны ультрадисперсные минеральные фазы на Луне, что проливает свет на особенности образования лунного реголита. Удивительным фактом, обращающим на себя внимание, является полное отсутствие, несмотря на большой объем просмотренного материала, минералов платины и палладия, часто встречающихся на земле среди тонкодисперсных рудных минералов пород раннего этапа развития Земли. Возможно,

находки таких минералов еще предстоит сделать. Другим фактом, на который нельзя не обратить внимание, является несравнимо большее количество тяжелых минеральных фаз в ультрадисперсной фракции лунного грунта по сравнению с любыми земными необогащенными пробами. В первую очередь это обусловлено импактными процессами на поверхности Луны, но, видимо, и фактор повышенного содержания тяжелых компонентов в Луне по сравнению с Землей оказывает свое влияние на состав ультрадисперсной фракции реголита.

### **Глава 3. Механизмы формирования ультрадисперсных минеральных фаз лунного реголита.**

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 другими кластерами при существенно более низких температурах. Как отмечалось в литературе [Кучериненко Я.В., Страумал Б.Б., 2004; Вульф Ю.В., 1952] с понижением температуры форма диаграммы Вульфа, отражающей характер распределения поверхностной энергии, приобретает "облакоподобный" вид с формой, зависимой 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 паззла 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 субмикронных индивидов самородных металлов и сплавов из газовой фазы. Подобный механизм теоретически обосновывается Асхабовым с соавтором [Асхабов А.М., Рязанов М.А., 1998]. Наряду с традиционными для Луны магматическим и импактным процессами, подобная низкотемпературная быстroteкущая 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.

Находки йодида родия, гидроксихлоридов, фторида и хлорида сурьмы, барита и целестина свидетельствуют об очень активной роли галогенов и серы, и, возможно,

участии кислорода при минералогенезе из газовой фазы. Как уже отмечалось ранее [Ашихмина Н.А. и др., 1979] хлор играет важную роль в процессах лунного минералообразования. Хлор может исполнять роль транспортного компонента при элементопереносе в газовой среде. Как следует из состава найденных фаз не только хлор, но и другие галогениды и сера могут играть такую же роль. И, судя по количеству разнообразных галогеносодержащих фаз, этот процесс на Луне занимает достаточно значимое место среди прочих.

Никакие известные природные процессы не в состоянии объяснить резкое фракционирование лантаноидов и образование описанных выше гадолиниевых минеральных фаз. Их происхождение пока не нашло удовлетворительного объяснения. Экспериментальными работами подтверждено аномальное поведение некоторых элементов, в частности U и Zr, при кратковременных ударных процессах [Диков Ю.П. и др., 1990]. В частности этими авторами отмечалось аномально повышенная летучесть урана в условиях ударных температур и давлений при сверхвысоком термобарометрическом градиенте и длительности в доли секунды. Можно предполагать, что аномальное глубокое фракционирование лантаноидов также могло иметь место при подобных специфических условиях. Существование этих фаз еще раз подтверждает наличие на Луне неизвестных ранее процессов минералообразования.

Подтверждает ограниченное участие воды в процессах формирования некоторых лунных минеральных фаз состав одного из монацитов из пробы материкового грунта.

Обнаруженная кислородсодержащая высокоуглеродистая пленка позволяет выдвинуть гипотезу наличия на Луне значимых количеств углеводородов, синтезированных в ходе вулканической или импактной деятельности или под воздействием протонной бомбардировки солнечным ветром.

И, наконец, большое количество находок тяжелых металлов и их соединений подтверждает тезис 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.

### ***Список основных работ по теме диссертации***

1. Ашихмина Н.А., Горшков А.И., Мохов А.В., Обронов В.Г. Сильвин и галит в лунном грунте. ДАН СССР, 1978, т.243, 5, 1258-1260.
2. Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др. Первая находка частиц металлического алюминия в лунном грунте. ДАН СССР, 1979, т.246, №4, с.958-961.
1. Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др. Акцессорные минералы стекловатых фрагментов "Луны-24". ДАН СССР, 1979, т.248, №4, с.953-955.
2. Ашихмина Н.А., Горшков А.И., Мохов А.В. Неоднородность кристаллов пироксена "Луны-24" и включения в них. Сб. Лунный грунт из Моря Кризисов, М.: Наука, 1980, 178-182.
3. Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Фрих-Хар Д.И. и др. ДАН СССР. О находке цинкистой меди в лунном грунте. 1981. Т.256. №5. С.1212-1215.

4. Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Лубкин Е.Н. и др. Восстановленные формы элементов внутри минеральных зерен лунного реголита, исследование методом Оже-спектроскопии. ДАН СССР, 1982, т. 267, № 5, с. 1208-1211.
5. Богатиков О.А., Фрих-Хар Д.И., Ашихмина Н.А. и др. Роль летучих компонентов в образовании горных пород Луны. ДАН СССР, 1979, т.247, №2, с.450-454.
6. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В., Ашихмина Н.А., Магазина Л.О. Первая находка самородного молибдена, сульфида серебра и твердого раствора железа и олова в лунном грунте. Геохимия, 2001, №6, 665-670.
7. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В., Ашихмина Н.А., Магазина Л.О. Новые находки рудных минералов в лунном грунте Моря Кризисов. Доклады РАН, 2001, т. 378, № 2, с. 230-232.
8. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В., Ашихмина Н.А., Сивцов А.В. Кадмийсодержащий вюртцит и эсколаит – новые рудные минералы в реголите АС «Луна-24». Доклады РАН, 2001, т.379, №4, с.524-527.
9. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В., Карташов П.М., Ашихмина Н.А., Магазина Л.О., Новые находки самородных металлов в лунном реголите из моря Кризисов. ДАН, 2002, т. 382, № 3, с. 371-373
10. Богатиков О.А., Мохов А.В., Горшков А.И., Ашихмина Н.А., Магазина Л.О., Карташов П.М., Копорулина Е.В. Высокопробное Au, твердый раствор Cu-Zn-Au-Ag и самородный Mo в реголите АС "Луна-16", ДАН, 2002, т.386, №3,с.1-4.
11. Богатиков О.А., Мохов А.В., Карташов П.М., Магазина Л.О., Копорулина Е.В., Ашихмина Н.А., Горшков А.И. Селективно гадолиниевые минералы в лунном реголите из моря кризисов. Доклады РАН, 2004, т. 394, № 1, 81-84
12. Богатиков О.А., Мохов А.В., Карташов П.М., Горшков А.И., Магазина Л.О., Ашихмина Н.А., Копорулина Е.В. Микрочастицы рудных минералов, найденные в лунном реголите из Моря Изобилия:  $(Cu, Au, Ag)_4Zn$ , Ag, Au, Sn, Pb, Sb, Re,  $MoS_2$ , CdS, AuS,  $RhI_3$ . Доклады РАН, 2004, т. 395, № 6, 803-807.
13. Горшков А.И., Наседкин В.В., Фролова К.Е., Мохов А.В. Электрономикроскопическое изучение неоднородности вулканических стекол. Сб. Перлиты, М., Наука, 1981, 194-200.
14. Карпов Г.А., Мохов А.В. Акцессорные самородные рудные минералы эруптивных пеплов андезитовых вулканов Камчатки. Вулканология и сейсмология, 2006, №4, с. 41-49.
15. Карпов Г.А., Мохов А.В., Лупикина Е.Г. К вопросу о конвергентности морфологии вулканогенных микрочастиц и микробиологических образований. Вулканология и сейсмология, 2006, №7, с. 33-39.
16. Лапина М.И., Мохов А.В., Методика подготовки эталонов для просвечивающей, растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа, Изв. АН России, сер. физическая, 1995, 59, 2, 38-41.
17. Мохов А.В., Цепин А.И. Методика полуколичественного анализа минералов в ПЭМ, оснащенном ППД. Изв. АН СССР, 1980, сер. физ., т.44, 10, 2183-2185.
18. Мохов А.В. Изучение микровключений методами АЭМ. Деп. ВИНТИ, 1983, 6336-1983.

19. Мохов А.В. Применение ЭВМ при комплексном исследовании тонкодисперсных минералов. Деп. ВИНТИ, 1985, 7117-1985.
20. Мохов А.В. Анализ микрочастиц минералов в просвечивающем эл. микроскопе. Препринт НСОММИ, 1986, 30, 28с.
21. Мохов А.В. Метод анализа минералов в просвечивающем электронном микроскопе. Изв. АН СССР, сер. геол, 1986, 4, 99-104.
22. Мохов А.В., Богатиков А.О., Карташов П.М., Шарков Е.В., Горшков А.И., Магазина Л.О., Ашихмина Н.А., Копорулина Е.В. Новые минералы Луны. ДАН, 2002, т.386, №3, с.1-4.
23. Мохов А.В., Богатиков О.А., Карташов П.М., Горшков А.И., Копорулина Е.В., Магазина Л.О., Ашихмина Н.А. Оксид рения, перренат калия, гидроксихлориды железа и алюминия, барит и целестин в лунном реголите. Доклады РАН, 2006, т. 407, №5, с. 654-659.
24. Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А. (ред. Бортников Н.С.). Луна под микроскопом. Новые данные по минералогии Луны. М., "Наука", 2007, 128 с.
25. Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А., Магазина Л.О., Ашихмина Н.А., Копорулина Е.В. Ассоциация высокоуглеродистого вещества и самородного молибдена в лунном реголите из Моря Кризисов. ДАН, 2007, т. 415, №5, с 1-4.
26. Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А., Магазина Л.О., Ашихмина Н.А., Копорулина Е.В. Находка необычных сложных оксидов и η-бронзы в лунном реголите. ДАН, 2008, т. 421, №3, 387-390.
27. Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А., Ашихмина Н.А., Магазина Л.О., Копорулина Е.В. Флюорит, гатчетолиты, сульфат кальция и бастнезит-(Се) в реголите из Моря Кризисов. ДАН, 2008, 422, №4, 539-541.
28. Карташов П.М., Богатиков О.А., Мохов А.В., Горшков А.И., Ашихмина Н.А., Магазина Л.О., Копорулина Е.В. Монациты Луны. Доклады РАН, 2006, т. 407, №6, с.814-818.
29. Органова Н.И., Горшков А.И., Марсий И.М., Мохов А.В., Ашихмина Н.А. Рентгенографическое и эл. микроскопическое изучение особенностей распада лунного пироксена. Изв. АН СССР, сер. геол, 1984, 11, 86-92.
30. Середин В.В., Добровольская М.Г., Мохов А.В. Уникальное поликомпонентное оруденение в брекчиевых телах на территории Павловского бурогоугольного месторождения. ДАН, 2007, т. 412, №3, с 1-5.
31. Фрих-Хар Д.И., Ашихмина Н.А., Горшков А.И., Мохов А.В. Об оливиновых кристаллических выделениях в лунном стекле пироксенового состава. ДАН СССР, 1988, т.301, 2, 423-426.
32. Фрих-Хар Д.И., Боярская Р.В., Волкова В.М., Мохов А.В. О неоднородности природных стекол. Изв. АН СССР, сер. геол., 1988, 5, 39-45.
33. Чаплыгин И. В., Мозгова Н.Н., Брызгалов И.А., Мохов А.В. Кадмоиндит  $CdIn_2S_4$  – новый минерал из fumarol вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Курильские острова). Зап. ВМО, 2004, ч. СXXXIII, №4, 21-27.
34. Шарков Е.В., Трубкин Н.В., Красивская И.С., Богатиков О.А., Мохов А.В., Золотых Е.Б., Ладыгин В.М., Чистяков А.В., Евсеева К.А. Древнейшее вулканическое стекло в

- бонинитоподобных лавах раннего палеопротерозоя Южной Карелии (Россия): результаты инструментальных исследований. Доклады РАН, 2003, т.390, № 3. с.389-393.
35. Шарков Е.В., Трубкин Н.В., Красивская И.С., Богатиков О.А., Мохов А.В., Чистяков А.В., Евсева К.А. Особенности строения и состава древнейшего вулканического стекла в бонинитоподобных лавах раннего палеопротерозоя южной Карелии (Россия). «Петрология», 2004, № 2.
  36. Юдовская М.А., Дистлер В.В., Чаплыгин И.В., Мохов А.В., Трубкин Н.В. Формы нахождения золота в продуктах кристаллизации современных высокотемпературных газовых флюидов вулкана Кудрявый, Курильские острова. ДАН, 2003, т. 391, 4, с.535-539.
  37. Юдовская М.А., Трубкин Н.В., Копорулина Е.В., Белаковский Д.И., Мохов А.В., Кузнецова М.В., Кузнецова М.В. Абрамовит  $Pb_2SnInBiS_7$ -новый минерал из фумарол вулкана Кудрявый (Курильские острова). Записки РМО, 2007, ч.136, вып. 5, с.45-51.
  38. Achishmina N.A., Bogatikov O.A., Gorchkov A.I., Mokhov A.V., Obronov V.G., D.I.Frih-Nar. The First Finding of the Metal Aluminium Particles in Lunar Soil. Lunar and Planetary Science, 1982, X, 1, 51-52.
  39. Achishmina N.A., Gorchkov A.I., Mokhov A.V., Obronov V.G. Sylvite and Halite in the Lunar Soil. Lunar and Planetary Science, 1982, X, 1, 51-52.
  40. Organova N.I., Gorchkov A.I., Achishmina N.A., Marsiy I.M., Mokhov A.V. X-Ray and EM Study of Exsolution Features in a Lunar Pyroxenes. Int. Geol. Rev., 1984, v.26, 10, 1212-1221.
  41. Yudovskaya M.A., Distler V.V., Chaplygin I.V., Mokhov A.V., Trubkin N.V., Gorbacheva S.F. Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: evidence from the Kudryavy volcano, Kurile islands. Miner Deposita, 2006, 40, 828-848.