

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/294091512>

# The first finding of native molybdenum, silver sulfide, and iron-tin alloy in the lunar regolith

Article in *Geochemistry International* · June 2001

---

CITATIONS

12

READS

75

5 authors, including:



**Andrey V. Mokhov**

Russian Academy of Sciences

215 PUBLICATIONS 991 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Mineralogy of The Moon [View project](#)

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

# ПЕРВАЯ НАХОДКА САМОРОДНОГО МОЛИБДЕНА, СУЛЬФИДА СЕРЕБРА И ТВЕРДОГО РАСТВОРА ЖЕЛЕЗА И ОЛОВА В ЛУННОМ ГРУНТЕ

© 2001 г. **О. А. Богатиков, А. И. Горшков, А. В. Мохов,  
Н. А. Ашихмина, Л. О. Магазина**

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН  
109017 Москва, Старомонетный пер., 35  
e-mail: oleg@igem.msk.ru*

Поступила в редакцию 25.04.2000 г.

Изучение состава и минеральных парагенезисов, слагающих лунные породы и поверхностный реголит, позволяет восстановить роль эндо- и экзогенных факторов минералообразования на Луне и представляет значительный интерес для сравнения истории формирования Земли и Луны на ранних этапах.

Среди обнаруженных в лунном грунте рудных минералов можно отметить самородные (железо, алюминий, латунь, олово, никель), сульфиды (борнит, кубанит, сфалерит, макинавит, халькопирит, троилит, пентландит, молибденит), карбиды (когениит, карбид алюминия, муассанит), сложные окислы (алюмошпинели, ферришпинели, хромшпинели, титаношпинели), акагенеит и другие минералы [1–5]. Особо следует сказать об открытии [6], сделанном группой ученых, среди которых автор данной статьи О.А. Богатиков. Авторы открытия доказали свойство восстановленности (валентно) ультрадисперсных форм простых веществ (в частности, железа, титана, кремния), находящихся на поверхности Луны. Данная статья посвящена описанию новых находок рудных минералов: самородного молибдена, сульфида серебра и твердых растворов Fe и Sn, ранее неизвестных и не вошедших в фундаментальный справочник Дж. Фрондела [4].

### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования были использованы прозрачно-полированные шлифы или имевшие естественные ровные сколы фрагменты лунного реголита из Моря Кризисов, доставленных на Землю АС Луна-24.

Фрагменты лунного грунта предварительно просматривались под оптическим микроскопом, а затем детально изучались на сканирующем электронном микроскопе JSM-5300 (Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром Link ISI (Англия), позволяющим фиксировать элементы от Be до U.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Изучение фрагментов лунного грунта (“Луна-24”) позволило установить, что они имеют существенно оливин-пироксен-плагиоклазовый состав.

В исследованных нами фрагментах полевых шпатов и пироксенов обнаружены многочисленные минеральные включения, которые ранее были описаны в лунных образцах. Среди этих включений наиболее часто встречаются ильменит, несколько реже – титаномагнетит и самородное железо. Зафиксированы также отдельные включения хромшпинелида  $(Mg, Fe)(Cr, Al)_2O_4$ , латуни, олова, сульфида железа  $FeS$  и др.

В качестве кристаллографической редкости следует отметить обнаруженный на краю фрагмента полевого шпата микрокристалл с четко выраженной октаэдрической формой (рис. 1а, 1б). В его состав по данным количественного анализа, проведенного в нескольких точках плоской грани (111) с помощью энергодисперсионного спектрометра Link ISIS, входят следующие компоненты:  $FeO - 53.25$ ;  $TiO_2 - 26.87$ ;  $Cr_2O_3 - 13.93$ ;  $Al_2O_3 - 4.22$ ;  $MgO - 1.09$ ;  $CaO - 0.64$ . Обнаруженная нами фаза оказалась достаточно близка к одному из членов ряда хромит-ульвошпинели ( $FeO - 58$ ;  $TiO_2 - 28.0$ ;  $Cr_2O_3 - 9.34$ ;  $Al_2O_3 - 2.64$ ;  $MgO - 0.21$ ;  $SiO_2 - 0.19$ ) [4]. Согласно предложенной Дж. Фронделом номенклатуре шпинелей [4], выявленный нами в лунном грунте микрокристалл по составу можно назвать хромистой ульвошпинелью. Следует отметить, что ульвошпинель имеет обращенную структуру, а хромит – нормальную структуру. Поэтому серию хромит-ульвошпинель можно рассматривать как нормально-обращенную. На грани (111) микрокристалла (рис. 1б) наблюдается треугольная пластина, имеющая одинаковый с микрокристаллом состав. Следует отметить, что в книге Дж. Фрондела “Минералогия Луны” [4] приводится снимок близкого по форме псевдоок-

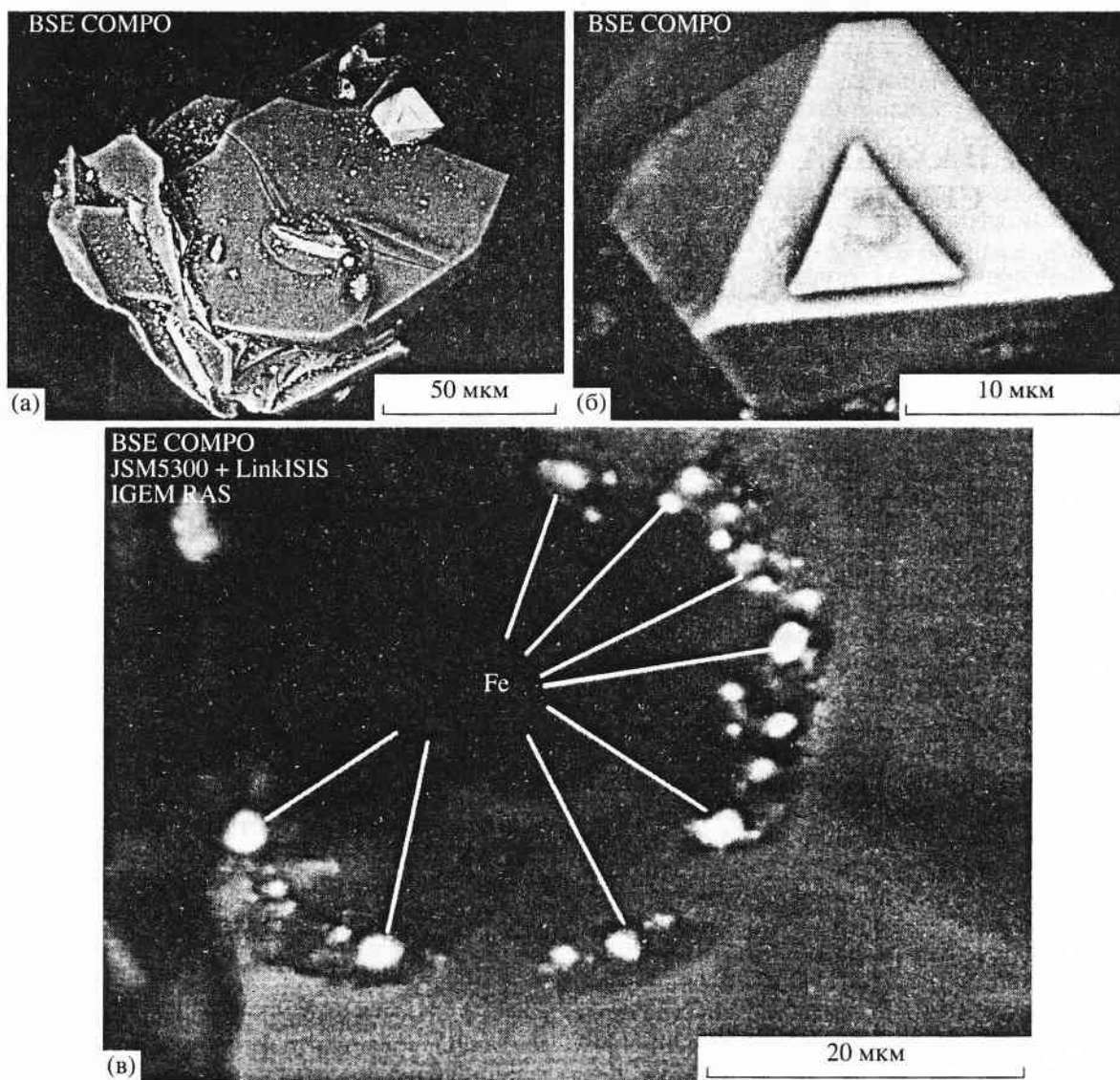


Рис. 1. Сканирующие изображения в отраженных электронах: а – фрагмент полевого шпата с октаэдрическим микрористаллом ильменита на его краю; б – увеличенное изображение этого микрористалла; в – каплевидные частицы самородного железа.

таэдрического микрористалла, имеющего состав ильменита.

Интересной в генетическом смысле находкой являются обнаруженные в пироксене каплевидные микрочастицы самородного железа, расположенные по окружности (рис. 1в). Их идентификация проводилась как по энергодисперсионным спектрам, так и по растровым изображениям в характеристическом излучении разных элементов (Fe, Ca, Si, O). Установлено, что в частицах присутствует только Fe.

В лунном грунте нами впервые обнаружены следующие рудные минеральные фазы.

**Самородный молибден.** При изучении одного из шлифов на краю фрагмента пироксена (авгита) была обнаружена изометричная частица с

размерами  $\sim 1 \times 0.6$  мкм. На растровом изображении в отраженных электронах (рис. 2а) она резко выделялась своей яркостью на фоне подложки. Это свидетельствовало о том, что в ее состав входят элементы (или элемент) со значительно большим атомным номером по сравнению с элементами, составляющими пироксен. На энергодисперсионном спектре наиболее интенсивным является пик Mo. Вместе с тем, на этом же спектре фиксировался ряд других элементов: Mg, Si, Ca, Fe, O и др. Это связано с тем обстоятельством, что размеры исследуемой частицы меньше зоны возбуждения рентгеновского излучения, равной  $\sim 1$  мкм, и поэтому при анализе “захватывается” матрица. Для уточнения состава частицы в непосредственной близости от нее был проведен количественный анализ ма-

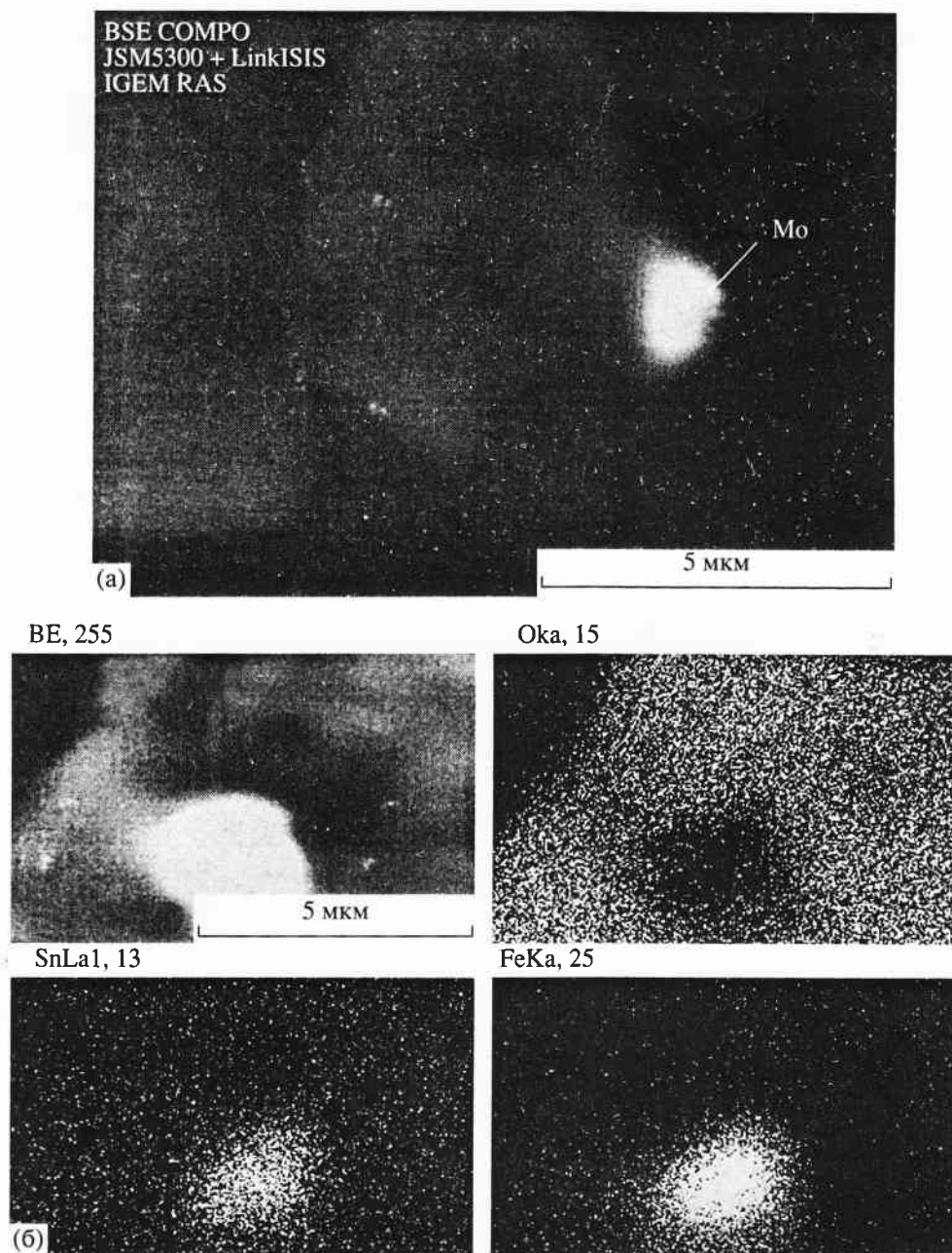


Рис. 2. Сканирующее изображение в отраженных электронах: самородного молибдена (а); сканирующие изображения фазы Fe<sub>3</sub>Sn (б) в отраженных электронах (BE) и в характеристическом излучении кислорода (OKα), олова (SnLα) и железа (FeKα).

трицы. В ее состав входят следующие компоненты: MgO – 13.49, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 15.5, SiO<sub>2</sub> – 52.22, CaO – 15.68, TiO<sub>2</sub> – 0.72, Cr – 0.50, MnO – 0.29, FeO – 15.77. Рассчитанная по данным анализа реальная формула пироксена записывается в следующем виде: (Mg<sub>0.76</sub>Ca<sub>0.63</sub>Fe<sub>0.50</sub>Al<sub>0.04</sub>Ti<sub>0.02</sub>Cr<sub>0.02</sub>Mn<sub>0.01</sub>)<sub>1.98</sub>(Si<sub>1.98</sub>Al<sub>0.03</sub>)<sub>2</sub>(Si<sub>1.98</sub>Al<sub>0.03</sub>O<sub>6</sub>). Эта формула соответствует авгиту. Полученные данные анализа позволили сделать заключение, что элементы Mg, Si, Ca, Fe, O и др. характеризуют пироксен (матрицу), а Mo является самородным металлом. Этот минерал на Луне

найден впервые, а на Земле самородный молибден не установлен.

**Интерметаллид Fe<sub>3</sub>Sn.** Изометричные частицы размером от 0.7 до 2 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 (рис. 2б). Это, как и в случае самородного молибдена, свидетельствовало о том, что данные частицы сложены элементами с большим суммарным атомным

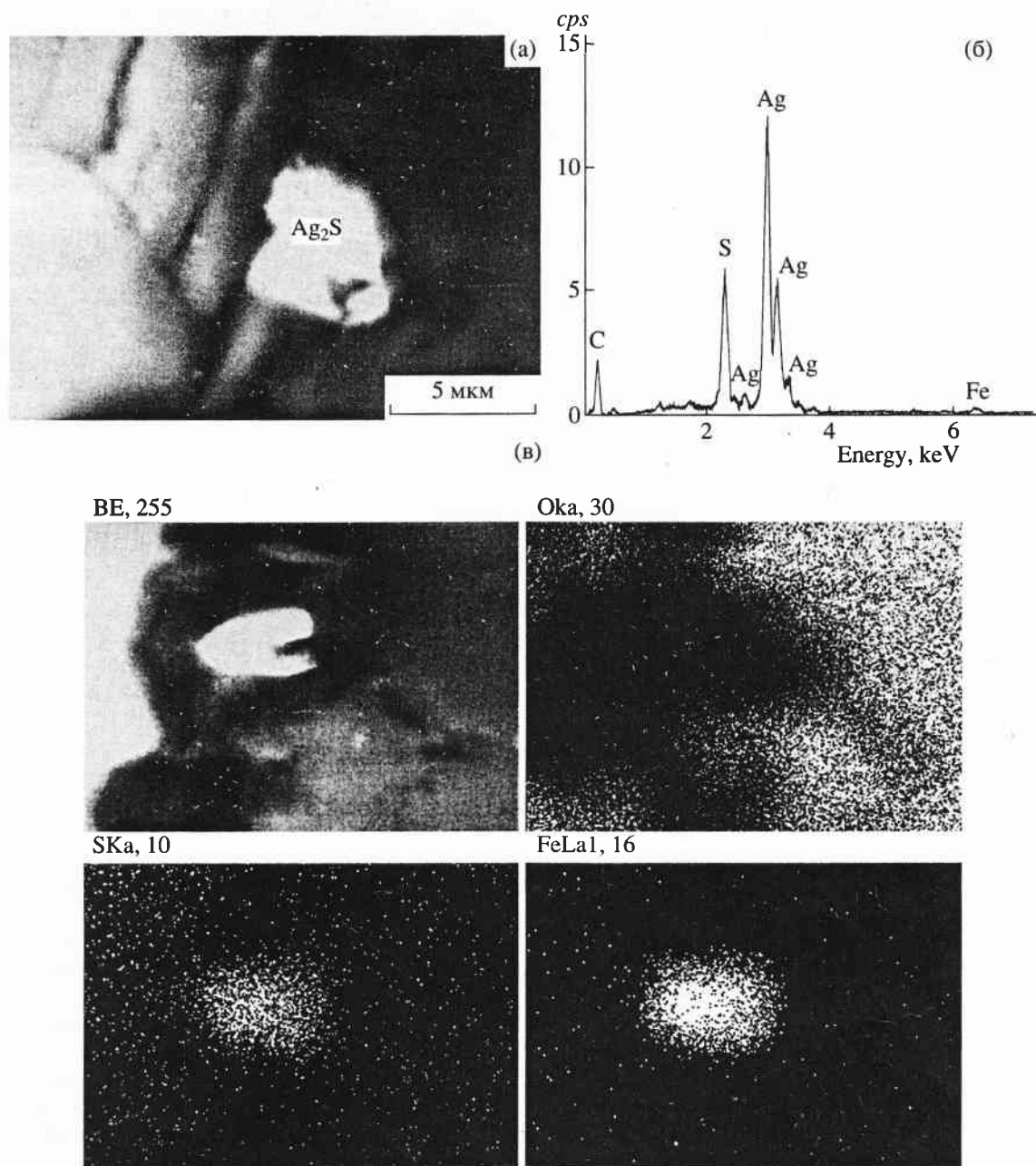


Рис. 3. а – изображение в отраженных электронах агрегата частиц сульфида серебра; б – полученный от них энерго-дисперсионный спектр (пик С – от напыления); в – сканирующие изображения частицы сульфида серебра в отраженных электронах (BE) и в характеристическом излучении кислорода (OKα), серы (SKα) и серебра (AgLα).

номером по сравнению с матрицей. Однозначно установить их состав из-за неровной поверхности матрицы не удалось. Состав одного из выделений железа и олова удалось установить лишь в случае обнаружения его в полированном образце полевого шпата. Размер этой частицы был около 3 мкм, что более зоны возбуждения рентгеновского излучения. Проведенный количественный анализ показал, что соотношение Fe : Sn близко к трем и, следовательно, формулу минерала приблизительно можно записать  $Fe_3Sn$ . Следует от-

метить, что установление состава выявленного включения, как и в случае с молибденом, проводилось с вычетом значительно более слабо проявленных элементов полевого шпата. Кроме того, для данной частицы были получены изображения в характеристическом излучении O, Sn и Fe (рис. 2б). Из рисунка ясно видно, что частица содержит Fe и Sn, но не содержит O, то есть является бескислородным соединением, представляющим собой твердый раствор железа и олова с формулой  $Fe_3Sn$ . Природных твердых растворов

железа и олова мы в литературе не обнаружили. Единственным минералом, в структуру которого входят Fe и Sn, является соросит, имеющий формулу:  $(\text{Cu,Fe})(\text{Sn,Sb})$  [7]. Вместе с тем, известно несколько искусственных соединений железа и олова [8]:  $\text{FeSn}$ ,  $\text{FeSn}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ . Одной из них и отвечает установленная нами фаза.

Следует отметить, что ранее [4] 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  $\beta\text{-Sn}$ . Другими словами, включение, описанное в [4], является самородным оловом, в структуру которого входит небольшое количество Fe и Ni. Синтетическая фаза  $\text{Fe}_3\text{Sn}$  [8] характеризуется дифракционными картинками, резко отличающимися от таковых как самородного олова, так и самородного железа.

**Сульфид серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$ .** Изометричные или угловатые частицы этого минерала были обнаружены в виде включений в нескольких участках полированного шлифа полевого шпата. В частности, агрегат, состоящий из трех частиц с размерами от 1 до 3 мкм, показан на рис. 3а. Энергодисперсионный спектр, зафиксированный от этого агрегата, содержал только пики Ag и S (рис. 3б).

С частицы сульфида серебра, обнаруженной в другой части того же фрагмента полевого шпата, были получены электронно-микроскопические изображения в отраженных электронах и характеристическом рентгеновском излучении различных элементов: O, S и Ag (рис. 3в). Их анализ показывает, что в этой частице содержатся серебро и сера, но отсутствует кислород. По результатам точечных количественных анализов нескольких частиц сульфида серебра были установлены атомные соотношения  $\text{Ag} : \text{S} \approx 2 : 1$ , отвечающие формуле  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Следует отметить, что серебряный клей, который мог быть источником загрязнения образца серебром, для снятия заряда и закрепления образца не применялся.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами ранее данные при изучении первых находок цинкистой меди, алюминия и др. самородных металлов на Луне [9] позволили сделать вывод о том, что уже на ранней стадии кристаллизации атомы металлов приобретали свойства, затрудняющие их последующее окисление. Это свойство самородных металлов, по-видимому, отражает особые условия их генерации на Луне.

Реголит в виде обломочного слоя переменной мощности, покрывающий всю поверхность Луны, представляет собой, главным образом, брекчии, состоящие из разных пород с признаками многократных ударных явлений, космического

(солнечного) облучения, термального воздействия. По-видимому, под воздействием прежде всего солнечного ветра (протонного облучения) происходит разрушение кристаллических решеток минералов реголита в близповерхностном слое с образованием восстановленных форм элементов. Последующая сегрегация и обособление восстановленных атомов металлов осуществляется скорее всего с участием импактных процессов (высокие температуры и давление). С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии еще в 1978 г. [10] удалось получить ряд принципиально важных данных об особенностях эволюции лунного вещества в условиях высокого вакуума, мощных потоков космического излучения и непрерывной метеоритной бомбардировки. Результатом таких процессов, вероятно, и являются обнаруженные нами частицы самородного железа, расположенные по окружности (рис. 1в), а также частица самородного молибдена (рис. 2а).

Образование частиц  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ , по-видимому, также связано с указанными экзогенными процессами. Отсутствие интерметаллидов и твердых растворов железа и олова среди природных (земных) образований возможно связано с тем обстоятельством, что их формирование затруднено из-за недостаточности полного выполнения условий формирования таких соединений, в частности из-за относительно больших (~19%) различий атомных радиусов (Fe – 1.26; Sn – 1.56) [11]. По-видимому, их синтез осуществляется при других (по сравнению с земными) условиях (температура, давление и др.). В лунном реголите в результате космического облучения и импактных процессов в вакууме и низких температурах формирование твердых растворов железа и олова, видимо, облегчено и может осуществляться.

В лунном грунте ранее [4, 12] был зафиксирован ряд сульфидов: троилит, кубанит, ольдгамит, маккиновит, борнит, сфалерит, найнинджерит и некоторые другие. Находка сульфида серебра является вполне закономерной. Для формирования сульфидов требуется участие серосодержащих летучих компонентов, которые были установлены в лунном грунте [12]. В этой работе показано, что среди реликтовых лунных образований, обогащенных летучими компонентами, обнаруживаются объекты, обязанные своим происхождением магматическому процессу. Это позволило авторам цитируемой работы 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 Луны перешел в



акантит, образующийся ниже 179°C (является параморфозой акантита по аргентиту) [13].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальное изучение лунных образцов из Моря Кризисов с помощью аналитической сканирующей электронной микроскопии позволило впервые установить в них частицы самородного молибдена, интерметаллида  $Fe_3Sn$  и сульфида серебра – акантита ( $Ag_2S$ ).

Предполагается, что формированию  $Fe_3Sn$ , известному лишь как синтетическое соединение, способствовали особые условия Луны (вакуум, низкие температуры, импактные процессы и др.).

Сульфид серебра  $Ag_2S$  предположительно сформировался при участии летучих компонентов в лунных магматических процессах на ранних этапах развития Луны. Вероятно первоначально сформировалась высокотемпературная  $\alpha$ -модификация сульфида серебра – аргентит, устойчивый при температурах выше 179°C, который при остывании Луны перешел в акантит, образующийся ниже 179°C.

Авторы выражают благодарность за консультацию члену-корреспонденту РАН Георгию Борисовичу Бокию.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 00-05-64479, и ФПЦ “Интеграция” № 683.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунный грунт из Моря Изобилия. М.: Наука, 1978. 624 с.
2. Грунт из материкового района Луны. М.: Наука, 1979. 708 с.
3. Лунный грунт Моря Кризисов. М.: Наука, 1980. 359 с.
4. Фрондел Дж. Минералогия Луны. М.: Наука, 1978. 334 с.
5. Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др. Аксессуары минералы стекловатых фрагментов // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 4. С. 953–955.
6. Свидетельство на открытие № 279 “Свойство неокисленности ультрадисперсных форм простых веществ, находящихся на поверхности космических тел”. Авторы открытия: Виноградов А.П., Барсуков В.Л., Урусов В.С. и др. Открытие зарегистрировано в Государственном реестре открытий СССР 15 ноября 1979 г.
7. New mineral reviews. IMA № 94-047. Can. Min. 1995. V. 33. P. 691.
8. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1961. 859 с.
9. Ашихмина Н.А., Богатиков О.А., Фрих-Хар Д.И. О находке цинкистой меди в лунном грунте // ДАН СССР. 1981. Т. 256. № 5. С. 1212–1215.
10. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г., Диков Ю.П. и др. // ДАН СССР. 1978. Т. 238. № 5. С. 75–88.
11. 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.
12. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. 1971. М.: Наука, 400 с.
13. Минералы. Том I. Самородные элементы, интерметаллические соединения, карбиды, нитриды, фосфаты, антимониды, висмутиды, сульфиды, селениды, теллуриды. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 616 с.