

НАНОКРИСТАЛЛЫ САМОРОДНЫХ МОЛИБДЕНА, ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА В ИМПАКТНЫХ СТЕКЛАХ ЛУННОГО РЕГОЛИТА

А.В. Мохов, Т.А. Горностаева, П.М. Карташов, Эн.Э. Асадулин, О.А. Богатиков
*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ), РАН, Москва,
avm@igem.ru*

В статье приводятся результаты изучения фрагментов импактных стекол из проб реголита Моря Изобилия и Моря Кризисов, доставленных на Землю советскими автоматическими станциями «Луна-16» и «Луна-24». Методами SEM и TEM в них были обнаружены наноразмерные включения самородных молибдена, железа и титана. Показано, что эти включения представлены монокристаллическими выделениями. Высокобарическая фаза самородного ω -титана отмечена впервые в природе. Приводятся данные о составе и строении стеклянной матрицы частиц реголита, демонстрирующие ее крайнюю гетерогенность на микро- и наноуровне. Обсуждаются возможные механизмы образования наноразмерных монокристаллов изученных самородных фаз.

В статье 3 таблицы, 10 рисунков, список литературы из 26 названий.

Ключевые слова: самородный молибден, самородное железо, самородный ω -титан, наноразмерные фазы, монокристаллы, импактные стекла, лунный реголит, Море Изобилия, Море Кризисов.

Основной задачей предпринятого изучения минералов лунного реголита (усреднённого лунного вещества в тонкодисперсном состоянии) являлось выявление особенностей состава и структурного состояния микрофаз, отражающих специфику минералообразующих процессов в условиях высоких градиентов температуры и давления в отсутствие кислородной атмосферы и свободной воды. Большой вклад в фазообразование, в том числе и самородных металлов, внесли импактные события, во многом определившие химизм и физические свойства лунного реголита. Однако крупных выделений самородных металлов на Луне пока обнаружено не было. В основной массе они представлены мелкими частицами до 150 мкм (Frondel, 1975), что в значительной мере предопределило методические подходы наших исследований.

В частности, самородный молибден в виде тонких пленок и сферических образований субмикронного размера был ранее неоднократно встречен нами в пробах реголита из Моря Изобилия и Моря Кризисов при их изучении методами сканирующей электронной микроскопии (Богатиков и др., 2001; Мохов и др., 2007; Карташов и др., 2010).

Одним из самых распространенных металлов на Луне является железо, которое встречается как в окисленной, так и в самородной форме (Frondel, 1975). Самородное железо в виде частиц неправильной и лентообразной формы, а также шариков и капелек — одна из самых обычных и часто встречаемых минеральных фаз в пробах лунного реголита (Мохов и др., 2007).

Нольвалентные железо, алюминий, кремний и титан были зафиксированы при изуче-

нии конденсатной стеклянной пленки, покрывающей образцы лунного реголита из Моря Изобилия, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Яковлев и др., 2009). Однако эти данные являются только косвенным подтверждением нахождения металлического титана в лунном стекле и не дают достоверных сведений о его структурном состоянии.

Исходя из этого, целью проводимых исследований являлось изучение структурного состояния и механизмов образования металлических включений в лунных стеклах.

Приборы и методы

С помощью просвечивающей (TEM) и сканирующей (SEM) аналитической электронной микроскопии (микроскопы JEM-2100 + спектрометр IETEM INCA-250 и JSM-5610LV + INCA-450) были изучены фрагменты стекла из пробы реголита Моря Изобилия и Моря Кризисов, доставленные на Землю советскими автоматическими станциями «Луна-16» и «Луна-24».

При подготовке тонкодисперсных проб лунных стёкол для SEM особое внимание уделялось обеспечению их чистоты и предотвращению контаминации посторонними фазами. На стандартные алюминиевые столики наклеивали двухсторонний электропроводящий скотч, в составе которого (в пределах чувствительности энергодисперсионных рентгеновских спектрометров) фиксировались лишь углерод и кислород. Свободная от скотча поверхность столика покрывалась графитовым клеем во избежание флюоресценции Al. Сразу после вскрытия

Таблица 1. Составы стекол и пироксена в изученных пробах лунного реголита, вес. %

Анализ	1	2	3*	4	5	6	7	8
Na ₂ O	3.9±0.5	2.3±0.4	—	—	—	4.2±0.5	1.4±0.4	—
MgO	1.3±0.2	2.3±0.2	6.7±0.3	14.8±0.3	4.9±0.3	2.7±0.3	—	6.21±0.3
Al ₂ O ₃	7.3±0.3	24.5±0.5	18.0±0.4	—	13.0±0.4	22.8±0.5	25.6±0.6	13.6±0.4
SiO ₂	53.9±0.5	58.1±0.7	43.2±0.6	51.9±0.7	36.7±0.5	54.0±0.8	61.7±0.8	42.4±0.6
K ₂ O	—	—	—	—	0.3±0.2	3.7±0.6	—	—
CaO	5.8±0.2	5.2±0.3	14.6±0.4	8.2±0.3	17.4±0.4	—	11.3±0.4	14.4±0.4
TiO ₂	0.9±0.1	—	—	—	5.6±0.3	—	—	4.2±0.2
FeO	26.8±0.5	5.1±0.3	17.1±0.5	25.1±0.4	22.1±0.6	12.6±0.5	—	19.1±0.4
BaO	—	2.6±0.4	—	—	—	—	—	—

Примечание: суммы нормированы к 100%. * — содержания Na₂O, K₂O и Cl менее 0.2% каждого.
Аналитики: А.В. Мохов, Т.А. Горностаева.

пробу грунта тонким слоем насыпали на внешнюю сторону скотча, с которой непосредственно перед этим удаляли защитную плёнку, и столик с приготовленной пробой закрывали в стерильной чашке Петри и убрали в специальное хранилище до момента исследования в электронном микроскопе. Таким образом, в максимальной степени исключался риск заражения проб артефактами. В качестве эталонов были использованы отснятые минералы и металлы, приготовленные по методике М.И. Лапиной и А.В. Мохова (Лапина, Мохов, 1995).

Возможность контаминации препаратов посторонним веществом представляет наибольшую опасность в такого рода исследованиях и ставит под вопрос сам факт существования сделанных находок. Это в первую очередь относится к микро- и наноразмерным частицам, которыми проще всего загрязнить образец. Уверенно гарантировать, что фазы не являются загрязнением, можно в том случае, если они частично покрыты стеклом или утоплены в нём на небольшую глубину. За счёт того, что отражённые электроны генерируются и покидают образец со сравнительно больших глубин, во многих случаях такие утопленные фазы обладают достаточным контрастом для того, чтобы их можно было обнаружить. Чтобы убедительно продемонстрировать, что частицы покрыты слоем стекла, можно использовать съёмку во вторичных электронах, которые, наоборот, покидают образец с очень небольших глубин и позволяют получить информацию о морфологических характеристиках образца независимо от его средней атомной массы.

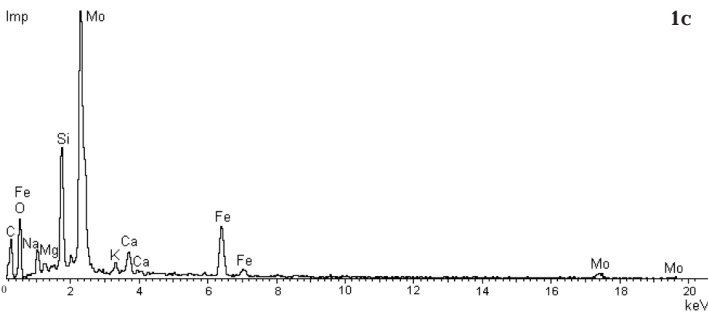
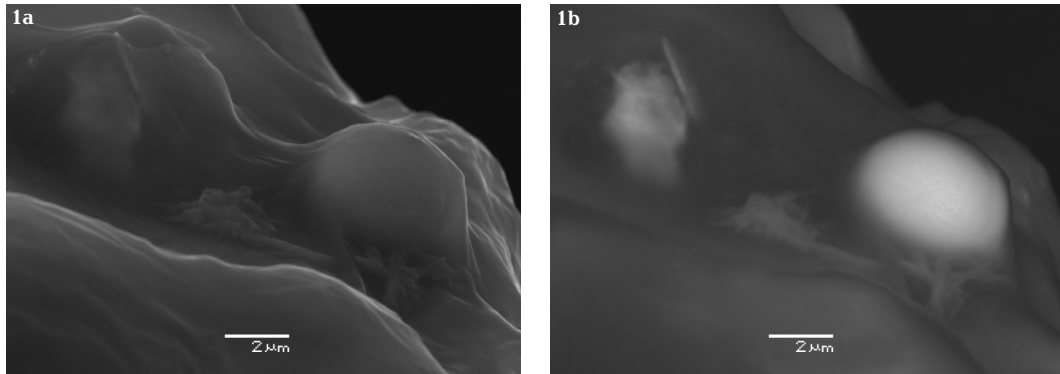
Образцы для ТЕМ готовились по методу суспензий (Грицаенко и др., 1969). Этот метод приготовления препаратов для ТЕМ самый распространённый, поскольку он является наиболее информативным и простым. Фрагмент стекла, размером около сотни ми-

крон или больше, переносился в стерильную микропробирку. После чего пробирка с частичкой стекла в небольшом количестве дистиллированной, аналитической степени очистки, воды помещалась в ультразвуковой диспергатор, где подвергалась дезинтеграции. Измельчённый ультразвуком препарат в капельке воды наносился на специальную медную сеточку с плёнкой-поддержкой из формвара или коллодия и высушивался в сушильном шкафу при температуре 35°C.

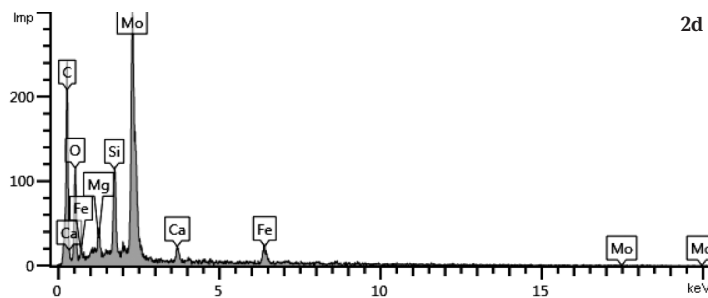
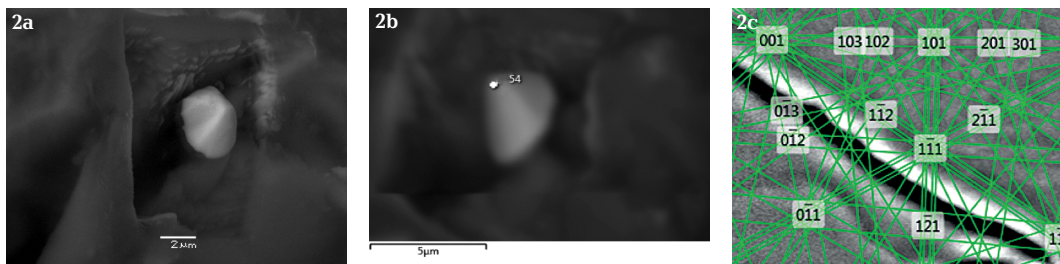
Результаты исследований

При изучении методами SEM в стекле из проб реголита Моря Кризисов с усреднённым составом, приведённым в таблице 1 (ан. 1), обнаружены массивные сферические образования самородного молибдена (рис. 1). Сопоставляя картины, полученные во вторичных (рис. 1а) и отражённых электронах (рис. 1б), можно наглядно убедиться в наличии покрывающей их пленки стекла, что исключает контаминацию пробы техногенным молибденом. Однако из-за стеклянного покрытия найденные включения не давали картин вторичной дифракции электронов (EBSD). Лишь только после вскрытия стеклянной оболочки с помощью резки ионным пучком удалось получить такие картины (рис. 2), подтвердившие (табл. 2) металлическое состояние молибденовых образований.

При высоколокальном изучении методами ТЕМ этой же пробы лунного реголита выявлены нанокристаллы самородного молибдена (рис. 3), которые могут располагаться либо вытянутыми цепочками, образуя волосовидные структуры в стекле (рис. 4), либо в виде массивных агрегатов, также погруженных в стекло (рис. 5). В первом случае микродифракционные картины содержат дискретно-кольцевые рефлексы самородного молибдена слабой интенсивности, а во вто-



1c Рис. 1. Самородный молибден, закрытый пленкой стекла: *a* – вторичные электроны; *b* – отраженные электроны; *c* – энергодисперсионный рентгеновский спектр. SEM.



2d Рис. 2. Частица самородного молибдена: *a* – после травления ионным пучком; *b* – точка выполнения анализа; *c* – картина дифракции EBSD; *d* – энергодисперсионный рентгеновский спектр (содержит флуоресцентно возбужденные пики элементов стекла). SEM.

ром – микродифракционные картины отсутствуют ввиду большой толщины агрегатов. Состав стекла в этом случае близок к зафиксированному в SEM (табл. 1, ан. 1), однако более кремнеземистый и заметно менее железистый, а также содержит небольшое количество бария (табл. 1, ан. 2).

В образцах стекол из Моря Изобилия при исследовании в SEM и TEM были обнаруже-

ны обильные микро- и наноразмерные включения железа. Матричное стекло, содержащее эти включения, гетерогенно даже на уровне локальности SEM, тем более неоднородно при высокой локальности TEM и, в основном имеет состав, существенно отличающийся от данных SEM (табл. 1, ан. 3). Большое количество фрагментов этого стекла содержит в виде включений как сферические на-

норазмерные частицы, так и более крупные частицы неправильной формы. Точечный элементный анализ в ТЕМ показал, что эти крупные (микронного размера) включения неправильной формы имеют различные составы, как правило, отвечающие породообразующим силикатам (плаггиоклазы, пироксены, оливины), тогда как наноразмерные сферические частицы отличаются от состава стекла лишь резко повышенными содержаниями железа.

На рисунке 6 приведен снимок фрагмента стекла, содержащего в себе крупное включение неправильной формы с составом, приведенным в таблице 1 (ан. 4), что отвечает формуле пироксена ($Mg_{0.85}Fe_{0.81}Ca_{0.34})_2(Si_2O_6)$, а именно – пижониту. Кроме него на рисунке 6 можно увидеть большое количество наноразмерных сферических включений. Для определения точного состава этих сферул была выполнена съемка картин распределения элементов в пределах одного из стеклянных фрагментов, содержащих в себе наиболее крупные включения этого типа. Полученные картины подтвердили отсутствие в шариках кислорода, а также заметных содержаний других элементов кроме железа. Микродифракционная картина, зарегистрированная с

Таблица 2. Результат автоматической идентификации фазы по данным EBSD на основе базы данных Inorganic Crystal Structure Database

Название	Мо
Кристаллическая система	Кубическая
Группа Лауэ	11
Пространственная группа	$Im-3m$ (229)
Элементарная ячейка	
<i>a</i>	3.15 Å
<i>b</i>	3.15 Å
<i>c</i>	3.15 Å
Альфа	90.00°
Бета	90.00°
Гамма	90.00°

такого шарика, содержала слабые линии, отвечающие рефлексам 110 самородного α -железа кубической модификации с параметром $a = 0.28$ нм и пространственной группой $Im-3m$. Съемка с высоким разрешением выявила периодичность структуры с шагом в 0.20 нм, что соответствует межплоскостному расстоянию для этого типа отражений (рис. 7).

В одном из фрагментов стекла, близком по составу к титан-авгиту (табл. 1, ан. 5), нами были обнаружены включения самородного

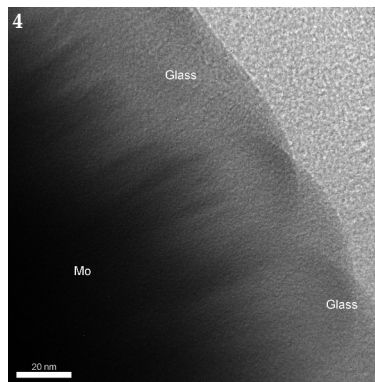
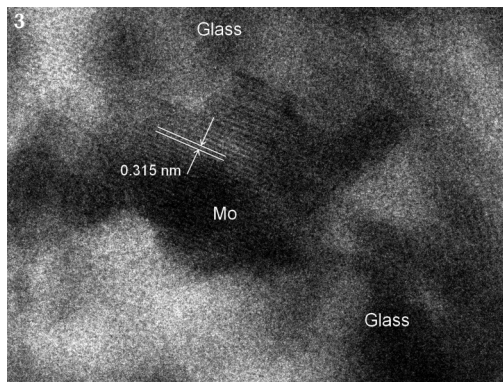


Рис. 3. Наноразмерный кристалл самородного молибдена в стекле. ТЕМ.
Рис. 4. Самородный молибден, покрытый слоем стекла. ТЕМ.

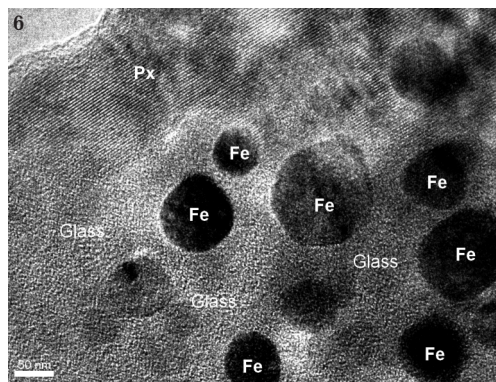
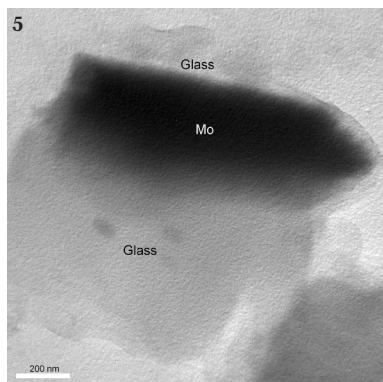


Рис. 5. Агрегат самородного молибдена, покрытый слоем стекла. ТЕМ.
Рис. 6. Стекло реголита АС «Луна-16» с включениями сферолитов железа и пироксена. ТЕМ.

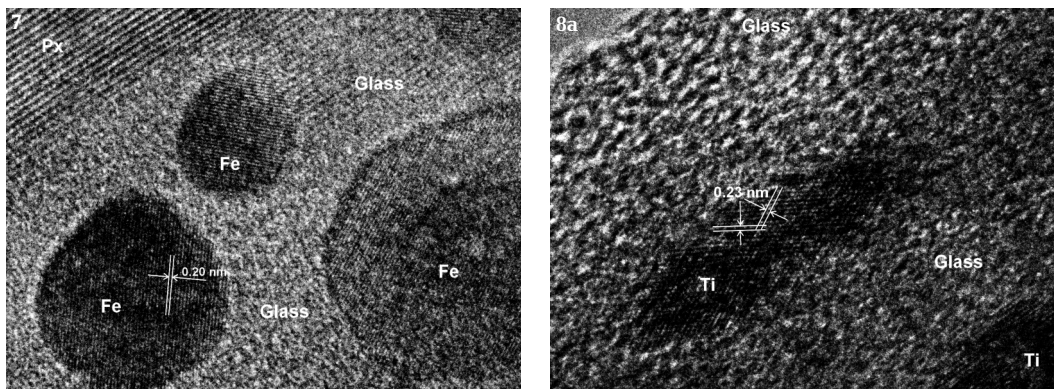


Рис. 7. Монокристалльные сферолиты самородного железа. ТЕМ.

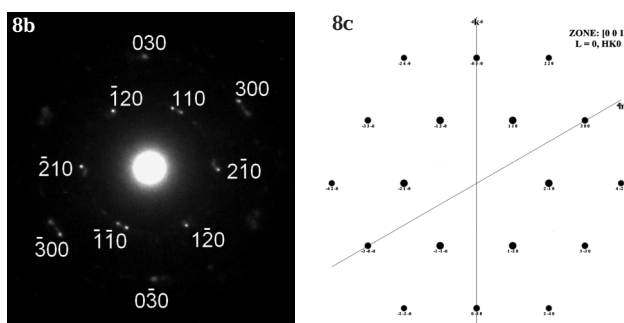


Рис. 8. Монокристалльные выделения самородного ω -Ti в стекле пироксенового состава: а — отдельный нанокристалл самородного ω -Ti; б — его микродифракционная картина; в — её модель, построенная в eMap. ТЕМ.

титана неправильной формы (рис. 8а) размерами в единицы — первые десятки нанометров. Микродифракционные картины подтвердили гексагональную высокobarическую ω -модификацию самородного титана с параметром $a = 0.462$ нм при пространственной группе $P6/mmm$. На рисунке 8б представлена микродифракционная картина от плоскости (001) этой фазы. Моделирование дифракции от структуры ω -модификации самородного титана в программном пакете eMap подтвердило идентичность полученной модели и зафиксированной дифракционной картины (рис. 8с).

Съемка с высоким разрешением выявила плоскости типа $hk0$ самородного титана, причем в одном случае зафиксирована двумерная картина (рис. 8а) с межплоскостными расстояниями 0.23 нм, отвечающими рефлексам типа 11.0. В остальных случаях из-за не совсем точного совпадения структурных плоскостей с проходящим электронным пучком отображалась только одномерная структура.

Надо отметить, что фрагменты стекол в препаратах как из Моря Изобилия, так и Моря Кризисов имеют значительные колебания составов при их анализе с высокой локальностью. Особенно ярко это проявляется в ТЕМ, локальность анализа в котором достигает 5–10 нм. Среди проанализированных стекол

часто встречаются близкие по составу к некоторым силикатным фазам. Так, были зафиксированы участки стекол, состав которых удовлетворительно пересчитывался на натриевый полевой шпат, оливин, пироксены. Также были обнаружены несколько фрагментов высококремниевое стекла, содержащего помимо SiO_2 лишь только 2–7 мас.% Al_2O_3 . При этом, неоднородность стекол проявлялась даже на наноуровне.

Например, строение стекла пироксенового состава неоднородное по размеру и рисунку распределения его структурных кластеров. Плотное и однородное в центре, к краю фрагмента стекло характеризуется более крупными, хоть и, по-прежнему, разупорядоченными, кластерами. Состав этой внешней, разуплотненной, стекляной пленки (табл. 1, ан. 6) существенно отличается от состава матричного стекла (табл. 1, ан. 5).

Тонкий, толщиной 5–30 нм, слой стекла, отличный по составу от основной матрицы, отмечается на снимках просвечивающего микроскопа достаточно часто. Он покрывает с трудом различным слоем как разного состава минеральные фазы, так и другие стекла. На рисунке 4 приведен снимок самородного молибдена в таком стекле (табл. 1, ан. 2), а на рисунке 9 виден тонкий слой стекла другой плотности (табл. 1, ан. 7), покрывающий мас-

сивное стекло (табл. 1, ан. 8), аналогично приведенному на рисунке 8а.

Покрывающие стекла имеют разные составы, отличающиеся, в свою очередь, от матричного как количественно, так и качественно. В частности, в составе стекла покрывающего молибден, зафиксирована незначительная примесь бария, а в покрывающем железо и титан — фиксируются небольшие пики натрия.

Особо следует отметить, что картины высокого разрешения самородного железа, молибдена и титана, заключенных в стекле, демонстрируют монокристалльный и наноразмерный характер их выделений.

Обсуждение

Следует отметить, что самородный молибден ранее был обнаружен нами (Богатиков и др., 2001; Карташов и др., 2010) при исследованиях в SEM, но никаких его структурных характеристик получено не было. Теперь, после применения EBSD и TEM, не только подтверждено его самородное состояние, но и установлен факт его формирования в виде агрегатов наноразмерных монокристаллов. Другими словами, было подтверждено отличие данного молибдена от открытой ранее в углистых хондритах фазы гексамолибдена (Ma *et al.*, 2009) не только по составу, но и по структуре, поскольку лунный минерал кристаллизуется в кубической сингонии. Самородный молибден отмечался и на Земле, например, в виде включений в алмазах карбонадо (Силаев и др., 2004), однако никаких структурных данных для него не приводится.

Проводившиеся ранее высоколокальные исследования методами TEM лунных стекол выявили наноразмерные включения железа, величина которых варьировала в широком диапазоне от единиц до нескольких сотен нанометров (James *et al.*, 2002). Эти железосодержащие включения интерпретировали как самородное железо, однако достоверных доказательств того, что эти частицы находятся именно в металлическом состоянии, так и не было приведено. Также нам не удалось найти в литературе никаких сведений и о степени кристалличности этих выделений (Keller, McKay, 1993; Thompson, Christoffersen, 2010). Однако теперь нами достоверно установлен факт монокристалльного характера этих наноразмерных образований.

Титан нулевой валентности фиксировался ранее на Луне в стекле при его изучении методом рентгеновской фотоэлектронной

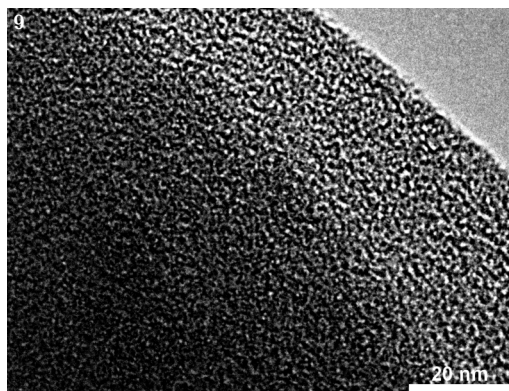


Рис. 9. Стекло, покрытое тонким слоем грубого стекла. TEM.

спектроскопии (Диков и др., 1977; Яковлев и др., 2009). На Земле самородный титан отмечался неоднократно. Впервые он упоминается в работе В.А. Трунилиной с соавторами (1988), где описана находка миллиметровых пластинок самородного титана из протолодок лейкократовых гранитов массива Безымянный в Северо-Восточной Якутии. Затем в виде микронных выделений титан в ассоциации с другими самородными металлами, карбидами и углистым веществом был обнаружен в экзгальтах фумарол Большого Трещинного извержения Толбачика 1975 года (Главатских, Горшков, 1992). При этом в последнем случае выполнено определение его структурных параметров с использованием микродифракции электронов. Это доказало существование титана в α -форме и поликристалличность найденного агрегата. Просвечивающий электронный микроскоп, на котором тогда выполнялись исследования, не обладал достаточным разрешением, чтобы выявить размер и форму монокристалльных индивидов в этих агрегатах.

Наконец, самородный титан был утверждён как минеральный вид на материале из хромититов массива Луобуса в Тибете (Fang *et al.*, 2013), где он сопровождается разнообразными самородными металлами, интерметаллидами и сплавами, а также алмазом, различными карбидами и силицидами. Ассоциация и непосредственно сростки титана с высокобарическими фазами позволили авторам оценить диапазон давлений, при которых он мог образоваться, в 2.8–4 гигапаскалей. Тем не менее, там был зарегистрирован обычный низкобарический α -титан с пространственной группой $P6_3/mmc$ (Fang *et al.*, 2013).

Нами же впервые в природе зарегистрирован высокобарический полиморф — ω -титан с пространственной группой $P6/mmm$. По

Таблица 3. Минимальные (min), медианные (Me), средние арифметические (m) и максимальные (max) значения содержаний химических компонентов в исследованных стеклах

Оксиды макро-элементов, вес. %	min	Me	m	max	n*
SiO ₂	30.71	54.39	63.84	97.67	78
TiO ₂	0.05	0.68	0.84	5.86	34
Al ₂ O ₃	0.96	4.50	8.88	34.08	77
FeO	0.06	13.37	12.81	35.35	55
MgO	0.05	5.39	6.63	32.40	61
CaO	0.15	6.45	7.14	25.83	73
Na ₂ O	0.09	1.62	3.78	25.41	55
K ₂ O	0.13	0.49	1.53	8.27	42

Примечание: * – всего 78 наблюдений, n – число наблюдений с содержанием химического компонента выше порога определения.

данным (Jamieson, 1963), α -титан переходит в ω -форму при давлении в 6 гигапаскалей.

Чем же объяснить факт наличия в высокобарической мантийной ассоциации из Тибета α -титана? Ответ мы находим все в той же работе (Jamieson, 1963). Оказывается, при отжиге ω -титана при температуре 110°C он переходит в α -форму за 17 часов. Очевидно, исходно высокобарический ω -титан перешел в α -форму в ходе ретроградного метаморфизма вмещающих его хромититов уже в пределах верхней коры. В то же время лунный ω -титан, возникший некогда в ходе высокоэнергетического импактного события (вероятно, при образовании диаплектового стекла по кристаллу титан-авгита), был затем резко закален в силу скоротечности импактных процессов. Действительно, условия колоссальных по абсолютным РТ-значениям нагрузок при импактах существуют лишь доли секунды. Видимо, изученный нами образец не подвергнулся после своего образования и последующей закалки длительному отжигу и сохранился в исходном состоянии до наших дней законсервированным в толще стекла.

В целом, полученные нами данные свидетельствуют о значительной гетерогенности матричных низкокремниевых стекол. Одним из первых неоднородность лунных стекол на субмиронном уровне отметил Д.И. Фрих-Хар с соавторами (Frikh-Khar *et al.*, 1988) при их изучении на сканирующем электронном микроскопе. Неоднородность состава стекол из проб грунта района посадки АС «Луна-16» была ранее выявлена Ю.П. Диковым с соавторами (Dikov *et al.*, 1998; 2002) методом послойного анализа с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В результате этого были установлены различия в со-

ставах, как между слоями, так и в пределах отдельных слоев по латерали. Обогащенный натрием наноразмерный крупнокластерный поверхностный стеклянный слой мог бы объясняться конденсацией паров из импактного облака. В свою очередь, фрагменты высококремниевое стекла, как более тугоплавкой фазы, в ходе импактного процесса отвердевающие раньше, чем низкокремниевое стекло, могут внедряться в его еще жидкую матрицу в уже отвердевшем виде. Также в нее могут внедряться микрообломки диаплектовых стекол. Кроме них, в изучаемое низкокремниевое стекло могли быть внедрены и наноразмерные частицы каких-то минеральных фаз (кристаллических). Таким образом, говоря о происхождении включений в стекле самородного железа можно предполагать несколько вариантов. Основными, по нашему мнению, могут быть два механизма.

Первый – новообразованные в ходе импакта, мгновенно раскристаллизовавшиеся капельки самородного железа были внедрены в еще незастывшее стекло. В пользу этого механизма свидетельствует присутствие в одном с ними фрагменте стекла крупного монокристалла пироксена, вероятно всего, поднятого при взрыве с поверхности и захваченного стеклом. Видимо, таким механизмом можно объяснить наличие в стекле нанокристаллов молибдена, а также ряда других, ранее обнаруженных нами в стекле минеральных фаз (Мохов и др., 2007; Карташов и др., 2010; Мохов и др., 2011; Горностаева и др., 2012).

Второй – наиболее популярным среди исследователей является образование Fe⁰ в результате импактного плавления и восстановления Fe²⁺ из силикатов под действием имплантированного солнечным ветром водорода (Housley *et al.*, 1973; Wang *et al.*, 2012).

Менее вероятным нам кажется возникновение массивных (превышающих объемом первые элементарные ячейки) частиц самородного железа в ходе реакций диспропорционирования в импактном облаке (Яковлев и др., 2009).

Что касается самого стекла, то для оценки степени его однородности были обработаны аналитические данные элементных анализов с высокой локальностью, полученные как в SEM, так и в TEM. Учитывались только значения, превышающие порог чувствительности метода, поэтому количество поэлементных наблюдений неодинаково. Результаты отображены в таблице 3 в следующей последовательности: минимальное значение, медиана, среднее арифметическое, максимальное зна-

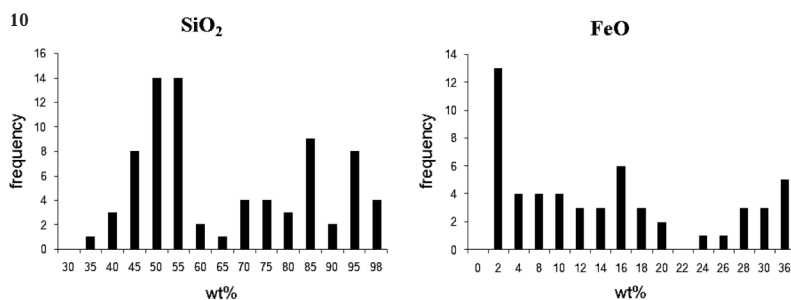


Рис. 10. Частотные гистограммы распределения содержания SiO_2 и FeO , полученные при изучении стекол лунного реголита с высокой локальностью.

чение и число наблюдений. Величина разброса между минимальными и максимальными концентрациями вместе с различиями медиан и средних арифметических содержаний свидетельствуют о неоднородности материала. Наиболее наглядно это можно оценить при рассмотрении гистограмм. Так, на рисунке 10 показаны гистограммы распределения SiO_2 и FeO , которые в изучаемой выборке стекол составляют в сумме (по средним содержаниям) более 60% их полного химического состава. Полимодальная форма распределения концентраций данных макроэлементов совершенно очевидно свидетельствует о неоднородности изучаемого материала.

Особо следует отметить изолирующую роль стеклянной, скорее всего конденсатной, пленки, покрывающей наноразмерным слоем практически все микрочастицы минералов в изученных пробах реголита и предохраняющей самородные фазы от окисления и взаимодействия с другими фазами.

Выводы

1. Описанные выше самородные металлы представлены монокристалльными наноразмерными индивидами или их агрегатами. Такой их масштаб может свидетельствовать о чрезвычайно коротком времени кристаллизации. Это соответствует условиям импактных событий на Луне.

2. Наличие в стеклянных фрагментах из одной и той же пробы реголита стекол, резко различных по составу и физическим свойствам (в частности, по температуре плавления и летучести компонентов), а также по структуре их агрегатов позволяет сделать вывод о существенном различии в диапазоне энергий породивших их импактных событий. Иными словами, изученные пробы реголита являются продуктом наложения многократно повторяющихся импактов с разными по значению энергиями, то есть различными массами и скоростями ударников.

3. Как самородные металлы, так и многие другие минеральные фазы изученных проб

часто покрыты тонкими, иногда толщиной в единицы нанометров, пленками конденсатного стекла. Это, с одной стороны, подтверждает аутентичность таких включений, а с другой — объясняет феномен неокисляемости лунного самородного железа (а возможно, и других металлов) в земных условиях, что является альтернативой объяснению неокисляемости с привлечением длительной бомбардировки протонами солнечного ветра (Виноградов и др., 1972; Виноградов, 1979).

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-05-00624а.

Литература

- 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. С. 665 — 670.
- Виноградов А.П., Нефедов В.И., Урусов В.С., Жаворонков Н.М. Рентгеноэлектронные исследования металлического железа в лунном реголите // *Докл. АН СССР*. **1972**. Т. 207. № 4. С. 433 — 436.
- Виноградов А.П., Барсуков В.А., Урусов В.С., Богатиков О.А. Свойство неокисленности ультрадисперсных форм простых веществ, находящихся на поверхности космических тел. Свидетельство на открытие № 279, зарегистрированное в Государственном реестре открытий СССР 15.11.1979 г.
- Главатских С.Ф., Горшков А.И. Природный аналог α -титана в продуктах эксгалаций Большого трещинного Толбачинского извержения (Камчатка) // *Докл. РАН*. **1992**. Т. 327. № 1. С. 126 — 130.
- Горностаева Т.А., Карташов П.М., Мохов А.В., Богатиков О.А. Самородная родистая ферроплатина в пробе лунного реголита из Моря Изобилия // *Докл. РАН*. **2012**. Т. 444. № 6. С. 654 — 656.
- Грицаенко Г.С., Звягин Б.Б., Боярская Р.В., Горшков А.И., Самтоин Н.Д., Фролова К.Е.

- Методы электронной микроскопии минералов. М.: Наука, **1969**. 311 с.
- Диков Ю.П., Немошкаленко В.В., Алешин В.Г., Богатилов О.А., Иванов А.В.* Восстановленный титан в лунном реголите // Докл. АН СССР. **1977**. Т. 234. № 1. С. 176–179.
- Карташов П.М., Мохов А.В., Горностаева Т.А., Богатилов О.А., Ашихмина Н.А.* Минеральные фазы на сколах стеклянных частиц в препарате тонкодисперсной фракции из пробы реголита АС «Луна 24» // Петрология. **2010**. Т. 18. № 2. С. 115–133.
- Лапина М.И., Мохов А.В.* Методика подготовки эталонов для просвечивающей, растровой электронной микроскопии и микрозондового анализа // Изв. РАН. Сер. физич. **1995**. Т. 59. № 2. С. 38–41.
- Мохов А.В., Карташов П.М., Богатилов О.А.* Новые данные по минералогии Луны (Луна под микроскопом) / ред. Н.С.Бортников. М.: Наука, **2007**. 128 с.
- Мохов А.В., Карташов П.М., Горностаева Т.А., Богатилов О.А.* Самородный иттербий из реголита АС «Луна-24» // Докл. РАН. **2011**. Т. 441. № 5. С. 670–673.
- Силаев В.И., Петровский В.А., Сухарев А.Е., Мартинс М.* Карбонадо: краткое резюме итогов исследований // Вестн. Института геологии КНЦ УрО РАН. **2004**. № 11. С. 7–13.
- Трунилина В.А., Роев С.П., Махотко В.Ф., Заякина Н.В.* Самородный титан в гранитоидах Безымянного массива (Вост. Якутия) // Докл. АН СССР. **1988**. Т. 303. № 4. С. 948–951.
- Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В.* Эффект реакции диспропорционирования двухвалентного железа при ударно-испарительных процессах // Геохимия. **2009**. № 2. С. 141–149.
- Dikov Yu.P., Ivanov A.V., Wlotzka F., Galimov E.M., Wanke G.* High enrichment of carbon and volatile elements in the surface layers of Lunar 16 soil sample 1635: results of comet or meteorite impact? // Earth Planet. Sci. Lett. **1998**. Vol. 155. P. 197–204.
- Dikov Yu.P., Ivanov A.V., Wlotzka F., Galimov E.M., Wanke G.* The nature of volatiles in the lunar regolith // Solar System Research. January **2002**. Vol. 36. Issue 1. P. 1–11.
- Fang Q., Bai W., Yang J., Rong H., Shi N., Li G., Xiong M., Ma Z.* Titanium, Ti, a new mineral species from Luobusha, Tibet, China // Acta Geol. Sinica. **2013**. Vol. 87. N 5. P. 1275–1280.
- Frikkh-Khar D.I., Boyarskaya R.V., Volkova V.M., Kostin K.B., Mokhov A.V.* Inhomogeneity in natural glasses // Int. Geol. Rev. **1988**. Vol. 30. N 4. P. 422–429.
- FrondeI J.W.* Lunar Mineralogy. New York: Wiley-Interscience. **1975**. 332 p.
- Housley R.M., Grant R.W., Paton N.E.* Origin and characteristics of excess Fe metal in lunar glass welded aggregates // Proc. of the Fourth Lunar Sci. Conf. Suppl. N 4. Geochim. et Cosmochm. Acta. **1973**. Vol. 3. P. 2737–2749.
- James C., Letsinger S., Basu A., Wentworth S.J., McKay D.S.* Size distribution of Fe⁰ globules in lunar agglutinitic glass // 33rd Lunar and Planetary Sci. Conf. Houston, Texas. **2002**. (abstract # 1827). CD-ROM.
- Jamieson J.C.* Crystal structures of titanium, zirconium and hafnium at high pressures // Science. **1963**. Vol. 140. N 3562. P. 72–73.
- Keller L.P., McKay D.S.* Discovery of vapor deposits in the lunar regolith // Science. **1993**. Vol. 261. P. 1305–1307.
- Ma C., Beckett J.R., Rossman G.R.* Allendeite and hexamolybdenum: two new ultra-refractory minerals in Allende and two missing links // 40th Lunar and Planetary Sci. Conf. Houston, Texas. **2009**. P. 1402–1403.
- Thompson M., Christoffersen R.* The smallest lunar grains: analytical TEM characterization of the sub-micron size fraction of a mare soil // 41st Lunar and Planetary Sci. Conf. Houston, Texas. **2010**. P. 2191.
- Wang K., Moynier F., Podosek F.A., Foriel J.* An iron isotope perspective on the origin of the nanophase metallic iron in lunar regolith // Earth Planetary Sci. Lett. **2012**. Vol. 337–338. P. 17–24.