

УДК 523.34

## СЕЛЕКТИВНО ГАДОЛИНИЕВЫЕ МИКРО- И НАНОМИНЕРАЛЫ В ЛУННОМ РЕГОЛИТЕ ИЗ МОРЯ КРИЗИСОВ

© 2004 г. Академик О. А. Богатиков, А. В. Мохов, П. М. Карташов, Л. О. Магазина,  
Е. В. Копорулина, Н. А. Ашихмина, А. И. Горшков

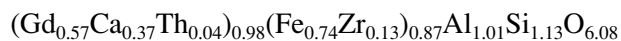
Поступило 18.09.2003 г.

Методика прямого просмотра самой мелкой фракции, нанесенной россыпью на клейкую углеродную ленту, в аналитическом сканирующем электронном микроскопе оказалась весьма эффективным способом минералогического исследования лунного реголита. При этом не используется напыление образца углеродом или металлом, так как для стекания заряда оказывается достаточно участков углеродной ленты в промежутках между частицами. При таком методе препарирования образец сразу после вскрытия капсулы в стерильных условиях механически насыпается на клейкую поверхность, после чего готовый препарат герметизируется до момента исследования в электронном микроскопе. При этом, поскольку исключаются промежуточные операции с пробой, сводится к минимуму риск заражения препарата посторонними фазами, что чрезвычайно важно при работе с лунным грунтом, особенно наноразмерным. Применение этой методики уже привело к находке ряда уникальных минеральных фаз в грунте, доставленном с Луны советскими возвращаемыми автоматическими станциями (АС) “Луна-16”, “Луна-20” и “Луна-24” [1–4].

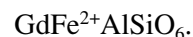
Кроме описанных в этих работах минералов в базовых пробах Л24130.3-1 и Л24176.3-1 среди фрагментов силикатов и стекол субмикронного размера были найдены семь частиц неизвестных ранее редкоземельных минералов. Все семь обнаруженных частиц (рис. 1) имели неправильную форму и размеры от 500 нм до 5 мкм. 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. Как оказалось, размеры силикатов, прилегающих к интересующим нас ча-

стицам, были существенно больше зоны генерации рентгеновского излучения и поэтому всегда удавалось получить несколько спектров от чистого силиката. Расчет состава по этим спектрам с усреднением для компенсации неправильной формы частиц позволял определить химический состав силиката. Располагая двумя анализами состава – объединенным частица + силикат и анализом чистого силиката, можно было определить химический состав редкоземельных частиц, поскольку в них отсутствовали некоторые элементы, содержащиеся в силикатах. Результаты этих расчетных составов, нормированные к 100%, приведены в табл. 1.

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

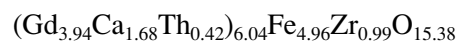


или упрощенно



Метрика полученной формулы напоминает таковую у минералов группы пироксенов  $\text{AB}[\text{C}_2\text{O}_6]$  (сравните, например, с формулой эссенеита  $\text{CaFe}^{3+}[\text{AlSiO}_6]$ ). Однако при отсутствии каких-либо структурных данных относить данный минерал к пироксенам пока преждевременно. Для остальных частиц расчет дал следующие эмпирические формулы (во всех случаях Fe считалось двухвалентным):

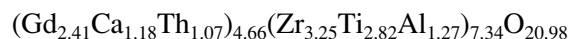
анализ 2



или упрощенно



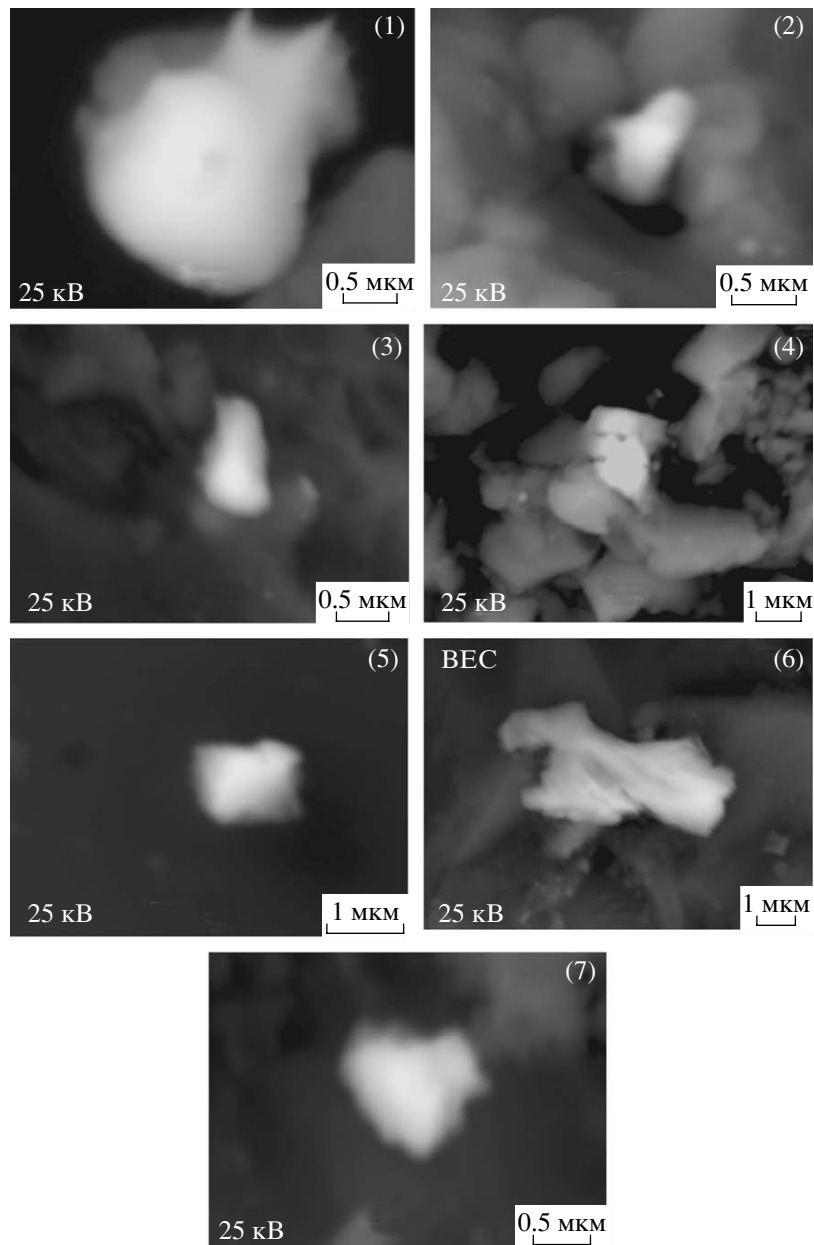
анализ 3



или

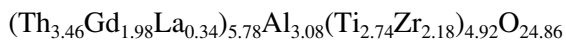


Институт геологии рудных месторождений,  
петрографии, минералогии и геохимии  
Российской Академии наук, Москва

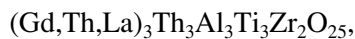


**Рис. 1.** Частицы редкоземельных минералов. Снято на сканирующем электронном микроскопе в отраженных электронах.

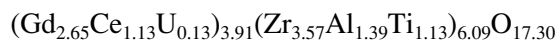
анализ 4



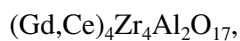
или



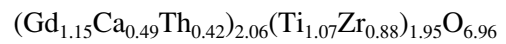
анализ 5



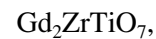
или



анализ 6



или



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

Химический состав новых минеральных фаз свидетельствует об образовании их всех в ходе единого геохимического процесса. Это следует из

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

Компонент	1	2	3	4	5	6	7
SiO <sub>2</sub>	21.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
TiO <sub>2</sub>	0.0	0.0	15.23	5.44	6.91	15.80	42.26
ZrO <sub>2</sub>	4.81	8.73	27.14	6.65	33.83	20.19	0.0
ThO <sub>2</sub>	3.39	7.88	19.11	73.86	0.0	20.36	0.0
UO <sub>2</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	2.71	0.0	0.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.97	0.0	4.38	3.88	5.43	0.0	0.0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	1.33	0.0	0.0	0.0
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	14.25	0.0	0.0
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.34
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.40
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31.93	51.14	29.67	8.84	36.87	38.60	43.49
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.51
CaO	6.39	6.75	4.46	0.0	0.0	5.05	0.0
FeO	16.50	25.50	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

постоянных и высоких содержаний тория и циркония, являющихся индикаторами магматического процесса образования данных минералов. Кроме того, элементный состав всех обнаруженных фаз весьма близок.

Следует особо отметить, что столь высокие содержания актиноидов (3–74 мас. % ThO<sub>2</sub> и 2.7 мас. % UO<sub>2</sub>) ранее в минералах Луны не отмечались. Таким образом, впервые получена 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 табл. 1, только две фазы (ан. 4 и 5) наряду с гадолинием содержат другие лантаноиды (1.3 мас. % La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 13.5 мас. % Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> соответственно). В остальных Gd является единственным лантаноидом при аналитических пределах обнаружения 0.3–0.5 мас. % (проверялся весь спектр редкоземельных элементов).

На Земле столь полное фракционирование РЗЭ (за исключением Ce и Eu) отмечалось только в бурых углях Павловского месторождения в Приморье [5], где пласты лигнита работали как своеобразная хроматографическая колонка (см. рис. 16 и, особенно, 17 в [5]). 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 [6]. 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 во время подготовки данного сообщения к печати одним из соавторов в составе фумарольных эксгальтов (*t* = 650°C) с вулкана Кудрявый (о. Итуруп, Южные Курилы) была обнаружена необычная ассоциация редкоземельных минералов, напоминающая описываемую лунную ассоциацию. Наряду с монацитом-(Ce) с вполне обычным распределением РЗЭ 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 табл. 1 (анализ 7). Он удовлетворительно пересчитывается на эмпирическую формулу



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). Данный анализ интересен и как иллюстрация точности пересчета формул лунных фаз. Полученный по той же методике, что и анализы минералов лунного грунта, он демонстрирует искажение измеренных концентраций в зависимости от геометрии частицы. Мы наблюдаем завышение содержания лантаноидов относительно титана, что заставляет нас завышать содержание кислорода. Принимая для этой фазы метрику безводного лукасита, мы можем ввести поправку и получить формулу, очевидно, более близкую к реальной (Gd<sub>0.75</sub>Eu<sub>0.17</sub>Ho<sub>0.06</sub>Sm<sub>0.02</sub>)<sub>1.00</sub>Ti<sub>2.00</sub>O<sub>5.50</sub>. К сожалению, большинство встреченных нами лунных фаз, по видимому, не имеет аналогов среди известных минералов, с которыми можно было бы сравнить их метрики, а их анализы, возможно, неточны. Раз-

меры 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.

Таким образом, описываемая ассоциация обогащенных гадолинием сложных оксидов и силиката могла образоваться как специфический продукт эксгальтивной активности на поверхности Луны. 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 способствовавшего образованию самородного

цезия [4], обнаруженного в одной из проб реголита, доставленного той же АС "Луна-24".

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 03-05-64982) и гранта Минпромнауки РФ, госконтракт № 43.043.11.1607.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. // Геохимия. 2001. № 6. С. 665–670.
2. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. // ДАН. 2001. Т. 378. № 2. С. 230–232.
3. Богатиков О.А., Мохов А.В., Горшков А.И. и др. // ДАН. 2002. Т. 386. № 3. С. 368–371.
4. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. // ДАН. 2002. Т. 382. № 3. С. 371–373.
5. Seredin V.V. // Intern. J. Coal Geol. 1996. V. 30. № 1/2. P. 101–129.
6. Deliens M., Piret P. // Can. Miner. 1982. V. 20. № 4. P. 231–238.