

УДК 523.34

## МИКРОЧАСТИЦЫ РУДНЫХ МИНЕРАЛОВ В ЛУННОМ РЕГОЛИТЕ ИЗ МОРЯ ИЗОБИЛИЯ: (Cu,Au,Ag)<sub>4</sub>Zn, Ag, Au, Sn, Pb, Sb, Re, MoS<sub>2</sub>, CdS, AuS, RhI<sub>3</sub>

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

Поступило 06.01.2004 г.

Отсутствие свежего минерального материала с Луны привело к некоторому снижению интереса к вопросам минералогии ближайшего земного соседа. Однако возврат к аппаратным 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 Д. Фрондел [1]. Особенно результативными оказались поиски в лунном реголите тонкодисперсных фаз рудных минералов. Методика прямого их поиска [2] в насыпанной на углеродный скотч самой тонкой гранулометрической фракции в режиме отраженных электронов в аналитических сканирующих микроскопах JSM-5300 и JSM-5610LV (JEOL, Япония) позволила эффективно находить и диагностировать частицы минералов размером от 100 нм. Важным следствием простоты препарирования явилось снижение вероятности загрязнения образца артефактами на этом этапе, что чрезвычайно важно для изучения лунного грунта, особенно столь мелкого. Общий вид препарата демонстрирует рис. 1а. Все мелкие яркие точки на этих снимках – самородное железо, количество которого в тонкой фракции значительно. Среди его зерен изредка попадаются частицы других рудных минералов, диагностика которых прово-

дится на основе качественного и количественного анализов элементного состава с помощью установленных на сканирующих микроскопах энергодисперсионных рентгеновских спектрометров (ЭДС) фирмы “Oxford Instruments” (Великобритания). Таким образом нами в последнее время уже обнаружено свыше двух десятков различных микро- и наноразмерных выделений рудных минералов [3–8], зачастую не существующих в макроформах и не имеющих земных аналогов.

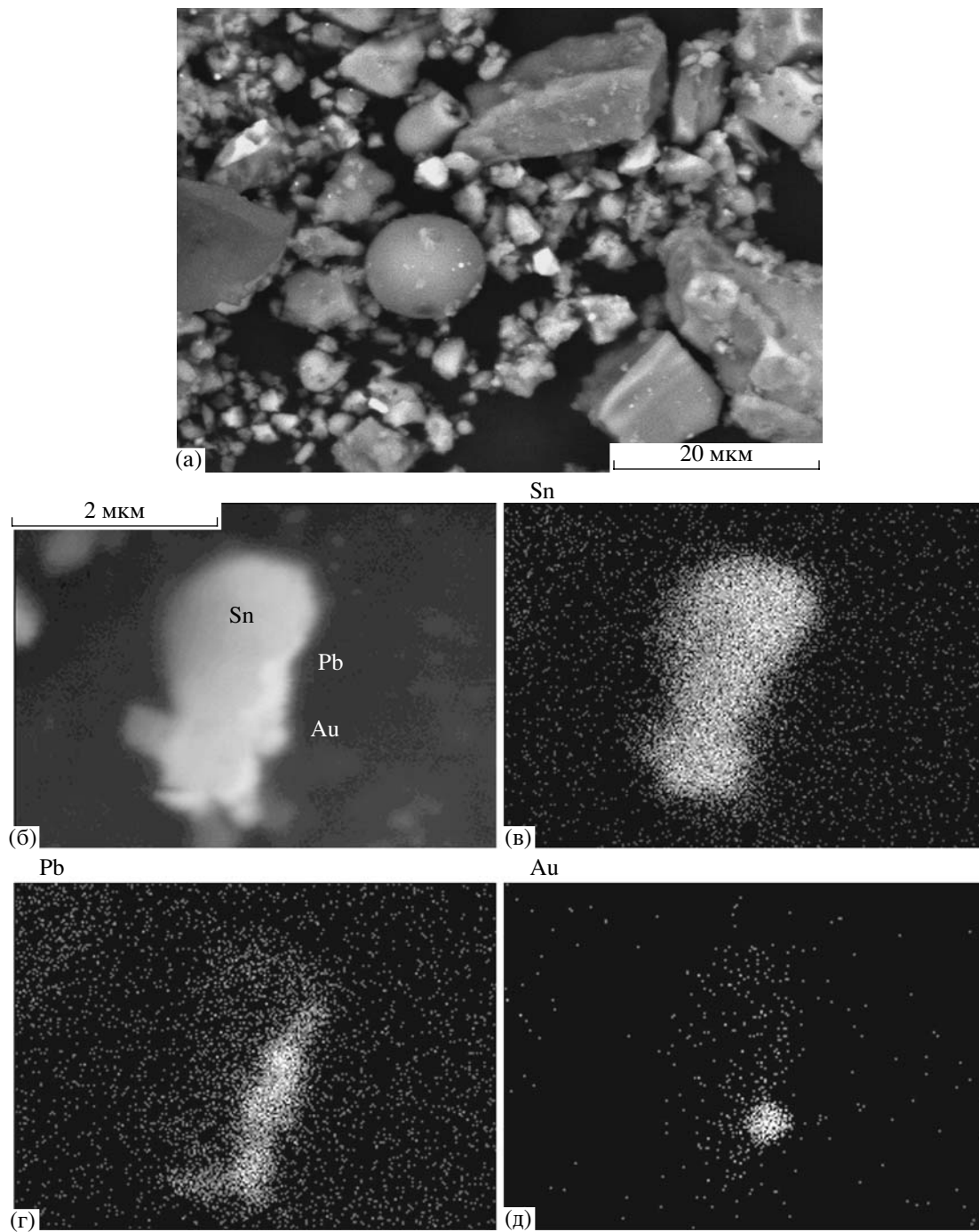
В настоящем сообщении описано еще несколько самородных металлов, сплавов и сульфидов, диагностированных в очередной пробе реголита из Моря Изобилия, доставленного АС “Луна-16”. При этом на всех ЭДС-спектрах присутствующие пики углерода и кислорода, очевидно, вызваны флуоресценцией органического материала углеродного скотча-подложки.

**Золото-цинксодержащая медь.** Частица сплава Cu–Zn–Au–Ag обобщенного состава (Cu, Au, Ag)<sub>4</sub>Zn ранее обнаружена в предыдущей пробе реголита АС “Луна-16” [2]. Состав двух частиц размером 1 и 2 мкм, найденных в исследуемой пробе, практически ей идентичен. Изменение интенсивностей пиков Cu и Au в легкой части спектров вызвано неправильной формой частиц, и поэтому для количественного анализа использовали более стабильные линии CuK<sub>α</sub> и AuL<sub>α</sub>.

Таблица 1

№ анализа	Cu	Zn	Au	Ag	Формула
1 [2]	36.83	16.03	35.12	12.02	(Cu <sub>2.6</sub> Au <sub>0.8</sub> Ag <sub>0.5</sub> ) <sub>3.9</sub> Zn <sub>1.1</sub>
2	38.76	13.42	36.29	11.53	(Cu <sub>2.76</sub> Au <sub>0.83</sub> Ag <sub>0.48</sub> ) <sub>4.07</sub> Zn <sub>0.93</sub>
3	38.69	14.21	38.72	8.38	(Cu <sub>2.77</sub> Au <sub>0.89</sub> Ag <sub>0.35</sub> ) <sub>4.01</sub> Zn <sub>0.99</sub>

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

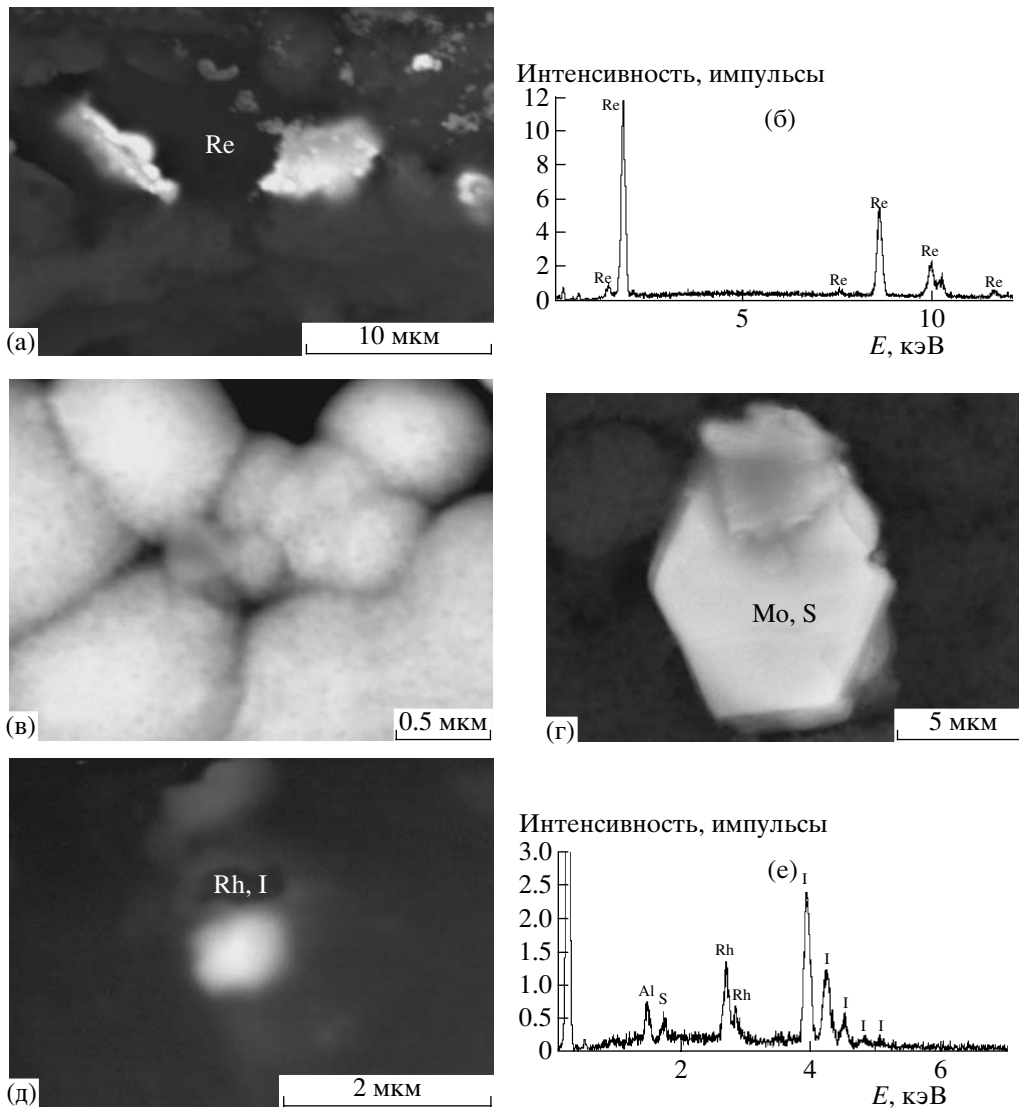


**Рис. 1.** Электронно-микроскопические фотографии частиц лунного реголита (отраженные электроны, СОМРО): а – общий вид препарата; б – строчки самородных Sn, Pb, Au; в, г, д – карты распределения этих элементов.

Обобщенная формула, описывающая состав двух частиц этого сплава, выглядит так:  $(\text{Cu}, \text{Au}, \text{Ag})_4\text{Zn}$ .

**Самородное серебро.** Лунное происхождение частички самородного серебра размером  $1 \times 2$  мкм у авторов не вызывало сомнения, так как в аналитической лаборатории, где исследовался материал, для обеспечения стекания заряда применяется

лишь графитовый клей, а серебряный клей запрещен к использованию во избежание подобного загрязнения. Других источников для загрязнения препарата металлическим серебром тоже нет. Источником генерации пика Al служит алюминиевый столик, на котором наклеен скотч с препаратом. При анализе частицы, содержащей серебро, других элементов, кроме алюминия, не зафиксировано.



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические снимки частиц лунного реголита (отраженные электроны, СОМРО): а, б – частица самородного Re и ее рентгеновский энерго-дисперсионный спектр; в – увеличенный фрагмент частицы Re; г – микрокристалл молибденита; д, е – частица  $RhI_3$  и ее рентгеновский энерго-дисперсионный спектр.

### Сросток самородных олова, свинца и золота.

Найденная в препарате микронная частичка самородного олова вначале вызвала сомнения в ее лунной природе. Однако рядом была обнаружена несколько большего размера пластинка самородного олова с каймой из самородного свинца в сростке с самородным золотом (рис. 1б). На рис. 1 в, г, д приведены карта распределения олова по площади снимка, аналогичная карта распределения свинца и, наконец, карта распределения золота. Других основных элементов в частице не зафиксировано, а из примесных в пределах чувствительности найдена только медь. Маловероятно антропогенное образование такого сростка, а вероятность попадания его в тщательно оберегаемую пробу кажется нам незначимой. Таким обра-

зом, и самородное олово, и самородный свинец, как и золото [2], получают лунную “прописку”.

**Металлическая сурьма.** Обнаружено две частицы металлической сурьмы. Одна тесно ассоциирована с силикатом, возможно стеклом, точный анализ состава которого получить не удалось из-за крайне неправильной его формы. Вторая частица лежала на скотче независимо от других, и ее спектр не содержал пиков от матрицы. Количественный анализ ее состава выявил незначительную примесь Sn (около 1%) и Cu (0.7%). Эти же элементы в следовых количествах фиксировали при анализе первой частицы, когда не было уверенности, в чей состав, частицы или матрицы, они входят. Но в случае второй частицы нет сомне-

ния, что олово и медь являются примесью именно в металлической сурьме.

**Самородный рений.** Две микрочастицы этого металла ранее уже были обнаружены в пробе реголита из Моря Кризисов [3]. Тем ценнее находка еще нескольких частиц Re (рис. 2а, б, в), самые крупные из которых достигали 10 мкм, в материале из Моря Изобилия. Насколько нам известно, этот редкий металл не использовался в конструкции элементов АС “Луна-16” и не мог быть привнесен в пробу ни на одном этапе ее подготовки к исследованию. Сферической формы индивиду (рис. 2в), из которых сложены частицы, в свою очередь образованы агрегированием нанокристаллов рения.

Находка частиц самородного рения в ничтожной по объему пробе, взятой на расстоянии порядка 300 км от места отбора первой, еще раз подтверждает тезис о широком распространении тяжелых металлов на Луне. В составе частиц зафиксированы примеси меди и железа менее 2% в сумме.

**Молибденит.** Этот минерал и раньше фиксировали при изучении лунного материала, но считали сомнительным [1], поскольку его синтетический аналог мог использоваться в составе смазок в конструкции космических аппаратов. Однако обнаруженный нами кристалл (рис. 2г) сростается с силикатом, идентифицировать который, к сожалению, не удалось. Этот факт служит неопровержимым доказательством природного, а именно лунного, происхождения молибденита. Состав молибденита после вычета силикатной составляющей и последующей нормировки к 100% (Mo – 60.67%, S – 39.33%) отвечает следующей формуле:  $\text{Mo}_{1.02} \text{S}_{1.98}$ . Значимых примесей не найдено.

**Гринокит.** Крупный, около 40 мкм, кристалл гринокита обнаружен в этой же пробе реголита. Ранее в пробе из Моря Кризисов [4] был найден кадмийсодержащий вюртцит. Но гринокит обнаружен впервые. Пользуясь большим размером кристалла, количественные анализы проводили из нескольких точек. Найденный гринокит имеет следующую усредненную по измерениям формулу:  $(\text{Cd}_{0.75} \text{Zn}_{0.16} \text{Fe}_{0.07} \text{Mn}_{0.02})_{1.00} \text{S}_{1.00}$ .

**Сульфид золота.** 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. Прямой анализ на кислород подтвердил его отсутствие. Количественный анализ дал следующее содержание элементов: Au – 84.85%, Cu – 1.51% и S – 13.64% и позволил рассчитать ее формулу:  $(\text{Au}_{0.98} \text{Cu}_{0.05})_{1.03} \text{S}_{0.97}$  или  $(\text{Au,Cu})\text{S}$ .

**Иодид родия.** Уникальной находкой следует, видимо, считать обнаруженную на мелком об-

ломке силиката микронную частицу иодида родия (рис. 2д). Завышенная интенсивность пика алюминия на ЭДС-спектре, полученном от нее (рис. 2е), может быть вызвана флуоресцентным возбуждением алюминиевого столика, происходящим из-за неудачного сочетания углов поверхности частицы и ее местоположения. Количественный анализ, выполненный с нормировкой к 100% после вычета силикатного компонента, дал следующие содержания элементов: Rh – 22.39% и I – 78.61%, что пересчитывается на формулу:  $\text{Rh}_{1.04} \text{I}_{2.96}$ , или обобщенно:  $\text{RhI}_3$ . Примеси в пределах чувствительности метода не выявлены.

Ранее нами уже отмечалось присутствие в реголите, доставленном АС “Луна-16”, сплава состава  $(\text{Cu,Au,Ag})_4\text{Zn}$  [3]. Находка новых частиц подобного сплава демонстрирует поразительную устойчивость его химического состава. Как и ранее, мы считаем происхождение частиц данного сплава первично магматическим. Они образовались на раннемагматической стадии формирования лунных базальтов и затем были вынесены на поверхность в результате вулканических или импактных событий.

Самородное серебро в земных условиях обычно образуется в ходе гидротермальных и гипергенных процессов, однако в микроколичествах его отмечали и среди продуктов эксгальций современных базальтовых вулканов (например, вулкан Кудрявый, Ю. Курилы). По аналогии мы склонны считать самородное серебро из реголита продуктом эксгальтивной вулканической деятельности на поверхности Луны. По-видимому, такое же происхождение имеет сросток золота, свинца и олова и частица сурьмы. Самородная сурьма в земных условиях встречается чаще всего в низкотемпературных гидротермальных месторождениях сурьмы и ртути и значительно реже в среднетемпературных гидротермальных жилах, бедных сульфидами (месторождение Сеняюки) [9].

Ранее мы отнесли находку самородного рения к реликтовому компоненту космогенных метеоритных ассоциаций [3]. Однако с учетом новых находок самородного рения в реголите из Моря Изобилия и, в особенности, наноглобулярного строения его агрегатов, весьма сходного с формой выделения описанного нами ранее самородного молибдена [3], можно предположить его эксгальтивное, лунное происхождение.

Находка хорошо ограненных кристаллов молибденита и гринокита однозначно указывает на их образование из газовой фазы как продукта лунного вулканизма. Это подтверждается и химическим составом изученного гринокита. На Земле подавляющая часть этого минерала образуется в гипергенных условиях при окислении кадмийсодержащего сфалерита. Тонкодисперсные лимонно-желтые пленки гринокита и/или хоули-

ита (куб. CdS) оседают на поверхности растворяемого сфалерита и отличаются высокой чистотой в отношении примесей цинка и железа. Напротив, гринокит, образующийся при высоких температурах из вулканических газов, характеризуется темной окраской, повышенным содержанием Fe, In и особенно Zn. [10]. Цинксодержащий гринокит, встреченный в реголите из Моря Изобилия, так же как и кадмийсодержащий вюртцит, найденный в пробе из Моря Кризисов [4], весьма напоминает минерализацию рудных fumarol вулкана Кудрявый, где оба минерала часто встречаются в ассоциации с молибденитом и природным сульфидом рения.

Сульфид золота AuS не известен среди земных минеральных ассоциаций, однако был неоднократно синтезирован.

Иодид родия  $RhI_3$  также ранее в земных условиях не обнаружен. Однако иодиды других платиноидов в микроколичествах отмечены на месторождении Кондёр, кроме того, в эксгалтах вулкана Кудрявый отмечалось присутствие иодида германия  $GeI_4$ . Таким образом, и  $RhI_3$  можно с большой долей уверенности отнести к продуктам лунного эксгалтативного вулканизма.

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 расстоянии 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 этого может служить низкотемпературное их отложение из потока газов. В насыщенных тяжелыми элементами высокотемпературных магматогенных газовых потоках в результате шокового сброса давления и температуры при их прорыве на поверхность могут образовываться моноэлементные нанокластеры металлов. Обладая значительной поверхностной энергией, они способны соединяться с себе подобными или со структурно схожими кластерами. Таким образом, в интерстициях и трещинах пород на поверхности Луны в условиях, близких к

космическому вакууму, предположительно может осуществляться непосредственный рост субмикронных индивидов самородных металлов и сплавов из газовой фазы. Подобный механизм описывается Асхабовым с соавторами [11]. Наряду с традиционными для Луны магматическим и импактным процессами подобная низкотемпературная быстротекущая аккреция обеспечивает возможность многократного повторения процесса при иных параметрах и составе исходного газа и может служить причиной образования большого количества разнообразных металлов и сплавов в виде микро- и наноразмерных индивидов.

Другим 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.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 03-05-64982, 02-05-64952) и гранта Минпромнауки РФ (госконтракт № 43.043.11.1607).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрондел Дж. Минералогия Луны. М.: Мир, 1978. 333 с.
2. Мохов А.В., Богатиков О.А., Горшков А.И. и др. Тез. XRD&CCM-15. СПб., 2003. С. 362.
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. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. // ДАН. 2001. Т. 379. № 4. С. 524–527.
6. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. // ДАН. 2001. Т. 378. № 2. С. 230–232.
7. Богатиков О.А., Горшков А.И., Мохов А.В. и др. // Геохимия. 2001. № 6. С. 665–670.
8. Богатиков О.А., Мохов А.В., Горшков А.И. и др. Тез. X НКРК. М., 2002. С. 60.
9. Минералы. Справочник / Под ред. Ф.В. Чухрова. М.: Изд-во АН СССР, 1960. Т. 1. С. 85–87.
10. Магазина Л.О., Самошин Н.Д., Знаменский В.С. // ДАН. 1996. Т. 348. № 2. С. 228–231.
11. Асхабов А.М., Рязанов М.А. // ДАН. 1998. Т. 362. № 5. С. 630–633.