

УДК 523.34–36

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ $sp^2$ -УГЛЕРОДА В ЛУННОМ ГРУНТЕ ИЗ ПРОБЫ АС “ЛУНА-24”

А. В. Мохов<sup>1,\*</sup>, С. С. Букалов<sup>2,\*\*</sup>, Т. А. Горностаева<sup>1</sup>, Л. А. Лейтес<sup>2</sup>,  
Р. Р. Айсин<sup>2</sup>, П. М. Карташов<sup>1</sup>, академик РАН О. А. Богатиков<sup>1</sup>

Поступило 06.12.2018 г.

При изучении образцов лунного реголита из проб АС “Луна-24” с использованием методов рамановской спектроскопии установлено наличие трёх структурных модификаций углерода: аморфного  $sp^2$ -углерода, шунгитоподобного углерода и турбостратного графита. Но при этом также не обнаружено признаков углеводородов и других органических соединений, что исключает загрязнение пробы на этапе подготовки и влияние клеящего слоя скотча, на котором были размещены изучаемые фрагменты реголита, и также загрязнение пробы выхлопом гидразиновых двигателей посадки спускаемого аппарата АС “Луна-24”.

*Ключевые слова:* лунный реголит, минералы Луны, углерод, молибден, рамановская спектроскопия.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524855609-613>

В 2007 г. в лунном грунте, извлечённом советской автоматической станцией (АС) “Луна-24” с глубин 1,84–1,89 м, нами были обнаружены аморфные частицы, содержащие плёночное покрытие из самородного молибдена и углеродсодержащего стекла [1]. В 2016 г. строение этого плёночного покрытия было рассмотрено подробнее [2]. Углерод в этом покрытии был зафиксирован во внешнем слое, содержащем нанокристаллы самородного молибдена в стеклянной матрице. Но даже с помощью просвечивающей электронной микроскопии не удалось установить, в какой именно форме существует углерод в выявленном углеродном веществе. Углерод в лунном грунте фиксировался неоднократно при исследовании проб, доставленных из самых различных участков поверхности Луны. В качестве примера можно привести работы, посвящённые исследованию проб миссий “Аполлон” [3–5]. В пробах, доставленных советскими АС, углерод также был диагностирован (см., например, [6]). Однако описание углерода во всех работах ограничивалось лишь фактом определения наличия этого элемента или указанием его оксидной или углеводородной формы в случае их обнаружения. Только в работах, связанных с изучением метеоритов, были определены аллотропные модификации найденного в них углерода (см., например, [7, 8]).

<sup>1</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, Москва

<sup>2</sup> Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской Академии наук, Москва

\*E-mail: avm8okhov@gmail.com

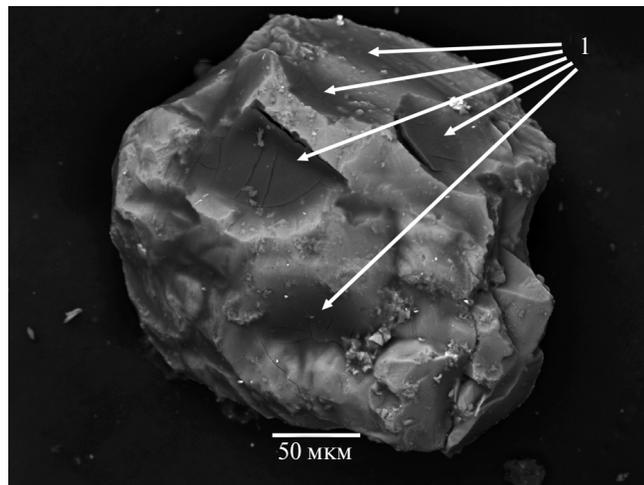
\*\*E-mail: buklei@ineos.ac.ru

Целью настоящей работы была диагностика включений углерода в углеродсодержащих плёнках, описанных в [1, 2]. Методом исследования, как и в [7, 8], служила микроспектроскопия комбинационного рассеяния (раман-спектроскопия), неструктивный метод, позволяющий осуществлять микрокартографирование образца с пространственным разрешением 1 мкм, без предварительной подготовки.

### МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали в широком спектральном диапазоне: 150–3500  $\text{см}^{-1}$  с помощью высокочувствительного лазерного КР-спектрометра LabRAM-300 фирмы “Horiba—Jobin Yvon”, снабжённого микроскопом (кратность увеличения 50× и 100×), TV камерой и охлаждаемым CCD детектором, обеспечивающими микронный уровень исследований. Возбуждающей служила линия 632,8 нм He–Ne-лазера. Мощность лазерного излучения не превышала 1 мВт, чтобы избежать нагрева и деструкции образца. Сбор рассеянного света осуществляли по схеме на отражение ( $180^\circ$ ). Спектральная ширина щели составляла 2  $\text{см}^{-1}$ . Разложение сложных контуров проводили в программе Origin 7.0.

Основным объектом исследования был отдельный фрагмент из указанной пробы реголита, состоящий в основном из пироксена (пижонит с составом  $(\text{Mg}_{0,80}\text{Fe}_{0,76}\text{Ca}_{0,29}\text{Al}_{0,06}\text{Mn}_{0,02}\text{Ti}_{0,02})_{1,95}\text{Si}_{2,05}\text{O}_{6,12}$ , микронных фаз титано-магнетита, ильменита и самородного железа, сцементированных высококремниевым стеклом с обширными включениями плёнок



**Рис. 1.** Фрагмент реголита из пробы АС “Луна-24”. Отражённые электроны. 1 — углеродсодержащие плёнки на его поверхности.

молибдена) (рис. 1). Его поверхность содержала фрагментированные углеродсодержащие плёнки, определённые с помощью ЭДС-спектров (рис. 2) и хорошо заметные в режиме отражённых электронов (рис. 1, метка 1). Высокая концентрация в них углерода подтверждена также картинами распределения элементов, полученными энергодисперсионным спектрометром INCA-450 в сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV. Дополнительными объектами служили 18 аналогичных фрагментов из той же пробы, имеющих в оптическом и электронном микроскопе схожую морфологию и строение.

Исследование основного фрагмента методом КР-спектроскопии позволило получить ряд спектров, однозначно интерпретируемых как принадлежащие  $sp^2$ -углероду, при этом они не содержат

даже следов полос, относящихся к углеводородам. Пример такого спектра приведён на рис. 3, он близок к спектрам шунгитов и стеклоуглеродов, изученных ранее [9, 10], но содержит и элементы, относящиеся к минералам.

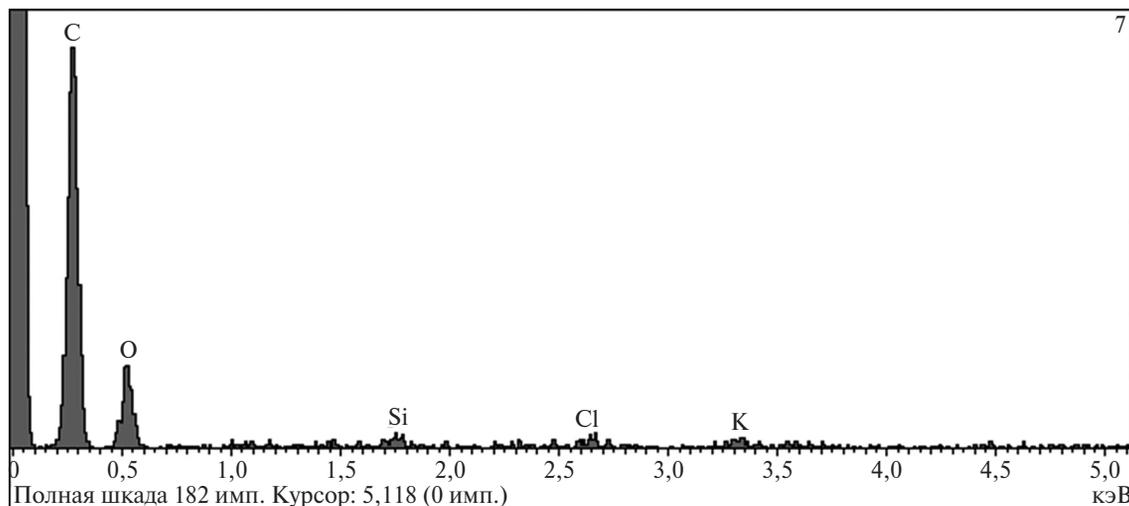
При исследовании дополнительных фрагментов реголита были получены спектры КР, отвечающие различным модификациям  $sp^2$ -углерода, не только аморфному  $sp^2$ -углероду (рис. 4, 1), но и шунгитоподобному веществу (рис. 4, 2) и турбостратному графиту (рис. 4, 3).

Но при этом также не обнаружено признаков углеводородов и других органических соединений.

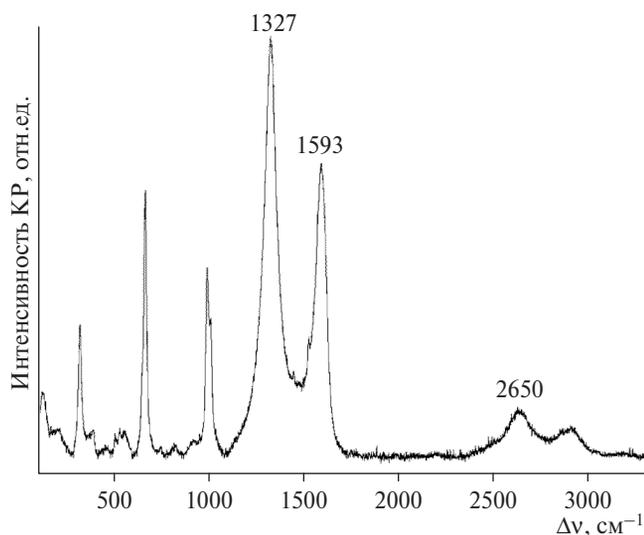
## ОБСУЖДЕНИЕ

По данным изучения 344 образцов реголита, доставленного миссиями “Аполлон” [12], среднее содержание углерода в нём составляет  $124 \pm 45$  г/т при разбросе значений 2,5–280 г/т. При этом наиболее обогащёнными углеродом оказались тонкие фракции (<20 мкм) реголита. В настоящее время признано, что существуют три источника поступления углерода на лунную поверхность: солнечный ветер, бомбардировка метеоритным и кометным веществом, а также эндогенный лунный вулканизм [13]. В то же время имеется очень мало данных о состоянии (как химическом, так и структурном) этого углерода.

Хорошо известно, что углеродное вещество, в котором атомы углерода находятся в  $sp^2$ -гибридизации, существует в нескольких модификациях, которые различаются как по своей структуре, так и по физико-химическим свойствам (гексагональный графит, турбостратный графит, стеклоуглерод, нано-



**Рис. 2.** Энергодисперсионный рентгеновский спектр от углеродсодержащей плёнки на поверхности изучаемого фрагмента реголита.

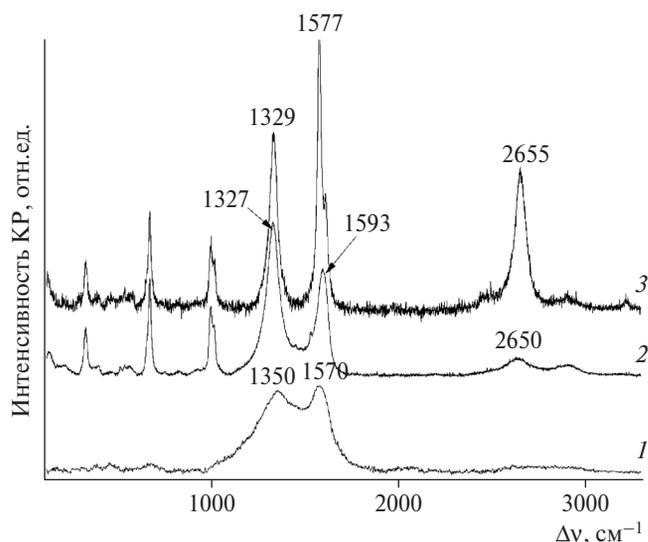


**Рис. 3.** Один из КР-спектров, полученных для основного фрагмента. КР-спектр близок к спектру стеклоглерода.

трубки, фуллерены, алмазоподобные плёнки, аморфный углерод и др.). При этом надёжно установлено, что каждая из этих модификаций характеризуется своим специфическим спектром КР, который содержит те же основные полосы, но с чётко различающимися параметрами (частотой, интенсивностью, полушириной и контуром) [11, 14].

В исследованных фрагментах методом КР-спектроскопии были зафиксированы спектры, на которых присутствовали полосы, характерные для  $sp^2$ -модификации углерода, а именно полосы спектра первого порядка  $G$  (в области  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ ) и  $D$  (в области  $\sim 1340 \text{ см}^{-1}$ ), а также второго порядка в области выше  $2600 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, 4).

Детальный анализ этих спектров позволяет заключить, что  $sp^2$ -углеродное вещество лунного грунта гетерогенно, так как принадлежит по крайней мере трём различным модификациям. Так, ряд полученных спектров характерен для турбоэстратного графита (рис. 4, спектр 3), в котором отсутствует периодичность расположения графеновых слоёв относительно вертикальной оси. Его спектр отличается от спектра кристаллического гексагонального графита симметричным контуром полосы  $2D$  [11]. Другая совокупность спектров подобна таковой для стеклоглерода и шунгита — веществ, содержащих нанокристаллиты и характеризующихся наличием изогнутых фуллереноподобных фрагментов (рис. 4, спектр 2), которые обуславливают образование замкнутых пор [15]. Этим спектрам свойственно соотношение интенсивностей полос  $D$  и  $G$  больше единицы. Наконец третья совокупность спектров (рис. 4, спектр 1) содержит очень широкие полосы,



**Рис. 4.** Спектры КР различных модификаций углерода, обнаруженных в остальных исследованных фрагментах лунного реголита. 1 — сильно разупорядоченный (аморфный)  $sp^2$ -углерод, 2 — аналог стеклоглерода, 3 — турбоэстратный графит.

характерные для разупорядоченного аморфного  $sp^2$ -углерода [14].

Таким образом, методом КР-спектроскопии нами установлено, что углеродное вещество, обнаруженное ранее [1, 2] в плёночном покрытии изученных фрагментов лунного грунта, гетерогенно, оно представляет собой  $sp^2$ -углерод, который в различных участках проб принадлежит трём различным его модификациям. Отсутствие в спектрах полос, характерных для органических соединений и соответствующих валентным колебаниям связей  $C-N$  и  $C-N$ , позволяет исключить загрязнение пробы на этапе подготовки и влияние клеящего слоя скотча, на котором были размещены изучаемые фрагменты реголита. Соответственно можно исключить и загрязнение пробы выхлопом гидразиновых двигателей посадки спускаемого аппарата АС “Луна-24”. Таким образом, можно заключить, что изученные углеродные плёнки присущи самим исследуемым фрагментам лунного реголита.

При этом надо иметь в виду, что аналогичные структурные модификации углерода ранее фиксировались в метеоритном веществе [7, 8].

**Импактное происхождение.** Исходя из морфологии выделений обнаруженных нами углеродных плёнок, можно сделать однозначный вывод об их импактном происхождении. Источником для испарения углерода здесь послужил либо поверхностный слой реголита, обогащённый углеродом, либо сам ударник, если предположить, что это был углистый хондрит (последнее предпочтительней, поскольку

в нём концентрация углерода могла быть выше и он находился в концентрированной форме). Изученные плёнки отлагались путём конденсации на фронте расширяющегося газоплазменного облака, порождённого многократными импактными событиями. Гетерогенность, т.е. различия в структурном состоянии отлагавшегося углерода, могли зависеть от различий локальных концентраций углерода и физических микронеоднородностей в потоке испарённого вещества. Можно также предполагать, что происхождение наблюдающейся молибденовой аномалии связано, вероятнее всего, не с ударником, а с первичным обогащением мишени.

**Источник финансирования.** Работа выполнена в рамках темы “Исследования состава и структуры минерального вещества высоколокальными методами” (0136–2018–0024).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мохов А.В., Карташов П.М., Богатилов 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. 663–666.
2. Мохов А.В., Горностаева Т.А., Карташов П.М., Богатилов О.А., Сахаров О.А., Трубкин Н.В. Структурное состояние самородного молибдена в реголите Луны // ДАН. 2016. Т. 471. № 1. С. 87–90.
3. Abell P.I., Cadogen P.H., Eglinton G., Maxwell J.R., Pillinger C.T. Survey of Lunar Carbon Compounds. In: Proc. 2nd Lunar Sci. Conf. Cape Town, 1971. P. 1843–1863.
4. Cadogen P.H., Eglinton G., Firth J.N.M., Maxwell J.R., Mays B.J., Pillinger C.T. Survey of Lunar Carbon Compounds: II. The Carbon Chemistry of Apollo 11, 12, 14 and 15 Samples. In: Proc. 3rd Lunar Sci. Conf. Perth, 1972. P. 2069–2090.
5. Basu A., Meinschein W.G. Agglutinates and Carbon Accumulation in Apollo 17 Lunar Soils. Proc. 7th Lunar Sci. Conf. Cape Town, 1976. P. 337–349.
6. Agrawal J.K., Gopalan K., Rao M.N. Solar Wind and Cosmogenic Rare Gases in Luna 16 and Luna 20 Soils and their Correlations with Cosmic Ray Produced Fossil Tracks in Lunar Samples // Pramana. 1974. V. 3. P. 176–185.
7. Мороз Т.Н., Горяйнов С.В., Похиленко Н.П., Подгорных Н.М. Кристаллическое и аморфное вещество в челябинском метеорите по данным КР-спектроскопии // ДАН. 2014. Т. 457. № 1. С. 81–84.
8. Wopenka B., Xu Y.C., Zinner E., Amari S. Murchison Presolar Carbon Grains of Different Density Fractions: A Raman Spectroscopic Perspective // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2013. V. 106. P. 463–489.
9. Bukalov S.S., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Sorokin A.I., Kotosonov A.S. Structural Changes in Industrial Glassy Carbon as a Function of Heat Treatment Temperature According to Raman Spectroscopy and X-Ray Diffraction Data // Nanosystems: Phys., Chem., Math. 2014. V. 5. № 1. P. 186–191.
10. Морозов Ю.А., Букалов С.С., Лейтес Л.А. Механохимические преобразования шунгита в зоне динамической подвижки // Геофиз. исслед. 2016. Т. 17. № 2. С. 5–18.
11. Beyssac O., Lazzeri M. Application of Raman Spectroscopy to the Study of Graphitic Carbons in the Earth Sciences // EMU Notes Mineral. 2012. V. 12. Ch. 12. P. 415–454.
12. Fegley B.Jr., Swingle T.D. Lunar Volatiles: Implications for Lunar Resource Utilization. In: Resources of Near-Earth Space. Arizona: Arizona Press, 1993. P. 367–426.
13. Иванов А.В. Летучие компоненты в образцах лунного реголита. Обзор // Астрон. вестн. 2014. Т. 48. № 2. С. 120–138.
14. Ferrari A.C., Robertson J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095–14107.
15. Harris P.J.F. // Critical Revs in Solid State and Materials Sci. 2005. V. 30. P. 235–253.

**IDENTIFICATION OF  $sp^2$  CARBON IN LUNAR SOIL  
FROM PROBE OF AS “LUNA-24”****A. V. Mokhov<sup>1</sup>, S. S. Bukalov<sup>2</sup>, T. A. Gornostaeva<sup>1</sup>, L. A. Leites<sup>2</sup>,  
R. R. Aisin<sup>2</sup>, P. M. Kartashov<sup>1</sup>, Academician of the RAS O. A. Bogatikov<sup>1</sup>**<sup>1</sup> *Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,  
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*<sup>2</sup> *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,  
Moscow, Russian Federation*

Received December 6, 2018

During studying samples of lunar regolith from samples of the AS “Luna-24” using the methods of Raman spectroscopy, the presence of three structural modifications of carbon was established: amorphous  $sp^2$  carbon, shungite-like carbon and turbostratic graphite. At the same time, no signs of hydrocarbons or other organic compounds were found, what excludes contamination of the sample at the preparation stage and the effect of the adhesive layer of the scotch on which the regolith fragments under study were mounted, and also contamination of the sample by the exhaust of hydrazine landing engines of the descent capsule of the AS “Luna-24”.

*Keywords:* lunar regolith, moon minerals, carbon, molybdenum, Raman spectroscopy.