

УДК 523.34-36

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ Al–Ca-КОНДЕНСАТ В ЛУННОМ РЕГОЛИТЕ

А. В. Мохов*, Т. А. Горностаева, П. М. Карташов,
А. П. Рыбчук, академик РАН О. А. Богатиков

Поступило 14.01.2019 г.

Впервые в природных условиях в образцах лунного реголита из Моря Кризисов (“Луна-24”) обнаружен высокотемпературный конденсат в виде двухкомпонентных стеклянных шариков с размерами порядка 200–400 нм, состоящих из оксидного Al–Ca-ядра, покрытого равномерной оксидной плёнкой высококремниевое стекла, содержащего нанометрового размера включения железа. Ранее высокотемпературный конденсат был только теоретически предсказан на основе экспериментов по лазерному испарению.

Ключевые слова: лунный реголит, высокотемпературный конденсат, стеклянные шарики, оксидное Al–Ca-ядро, ПЭМ.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872198-202>

ВВЕДЕНИЕ

В рамках продолжающихся исследований лунного грунта была изучена очередная проба тонкой фракции реголита из Моря Кризисов, доставленный на Землю автоматической станцией “Луна-24”. При рассмотрении лунного реголита в первую очередь надо учитывать, что его частицы представляют собой механическую смесь термически изменённых микрофаз, неизменённых лунных минералов и расплавных и конденсатных стёкол, которые скрепляют эти фазы в единое целое. Учитывая микро- и наноразмерность этих фаз, наиболее адекватным методом их изучения является сочетание сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В ходе изучения в ПЭМ (JEM-2100+Aztec) суспензионного препарата, полученного из одной частицы лунного реголита размером 0,5 мм, было обнаружено большое количество стеклянных шариков размером от 20 нм до 1 мкм (рис. 1). Их составы делятся в основном на две группы: с содержанием SiO_2 от 50 до 70 мас.% и от 85 до 95 мас.%. При этом такие шарики зачастую содержат в виде включений наноразмерные кристаллики самородного железа. Но кроме Si-содержащих было встречено несколько десятков шариков размером до 500 нм, имеющих в качестве основных элемен-

тов Al и Ca (рис. 2). Дополнительно фиксировались незначительные концентрации Si, Fe и Mg. Карты распределения элементов, полученные от таких шариков в ПЭМ (рис. 3), показали, что Al и Ca содержатся в ядре этих шариков, в то время как Si и Fe сосредоточены в их оболочке. Такая локализация элементов подтверждается и профилем рентгеновского характеристического излучения Al, Si, Ca и Fe (рис. 4), выполненного по линии, указанной на рис. 2. Так, профили Al и Si демонстрируют рост интенсивности к центру шарика пропорционально увеличению толщины частицы. В то же

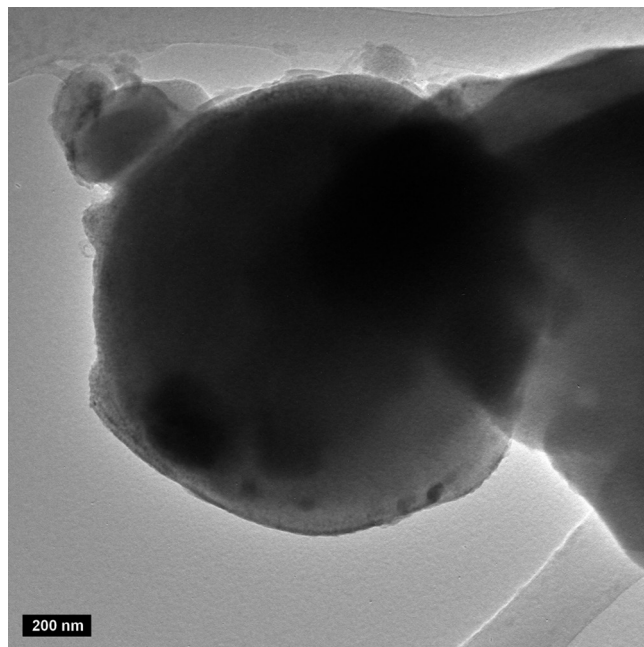


Рис. 1. Стеклянный силикатный шарик с включениями самородного Fe. ПЭМ.

Институт геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Российской Академии наук, Москва
*E-mail: avm8okhov@gmail.com

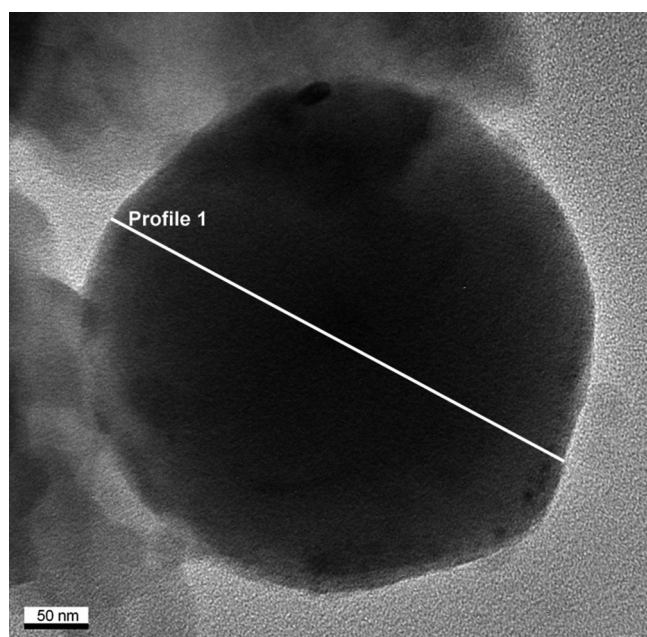


Рис. 2. Один из стеклянных шариков с высоким содержанием Al. ПЭМ.

время профили Si и Fe не зависят от толщины частицы, что свидетельствует о равномерном слое стеклянной плёнки, содержащем эти элементы. Видимо, слой этой плёнки равномерно покрывает поверхность Al–Ca-ядра шарика. Это подтверждается незначительным увеличением интенсивности характеристических линий Si и Fe на картах распределения элементов на периферии шарика на рис. 3 из-за локального увеличения толщины плёнки. Содержание Mg оказалось столь незначительным (менее 2% MgO), что выявить характер его распределения не представилось возможным. В зависимости от положения точки определения состава на шарике менялись и толщина, и соответственно относительные концентрации элементов. Поэтому для характеристики их состава были выбраны точки в центре шариков в области наибольшей толщины. По результатам анализа восьми шариков их состав колебался в пределах (мас.%): MgO 1,6–1,7; Al_2O_3 55,0–55,7; SiO_2 21,2–21,7; CaO 20,6–21,2; FeO 0,5–0,7.

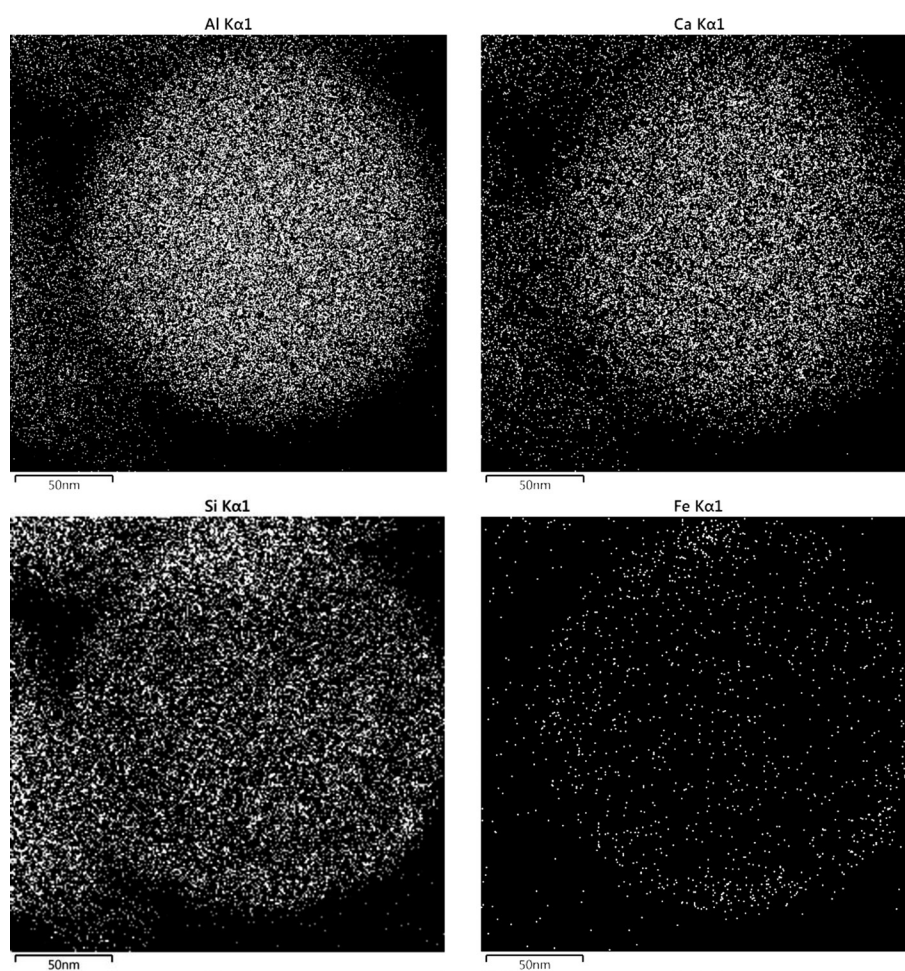


Рис. 3. Карты распределения элементов, полученные от шарика на рис. 1. ПЭМ.

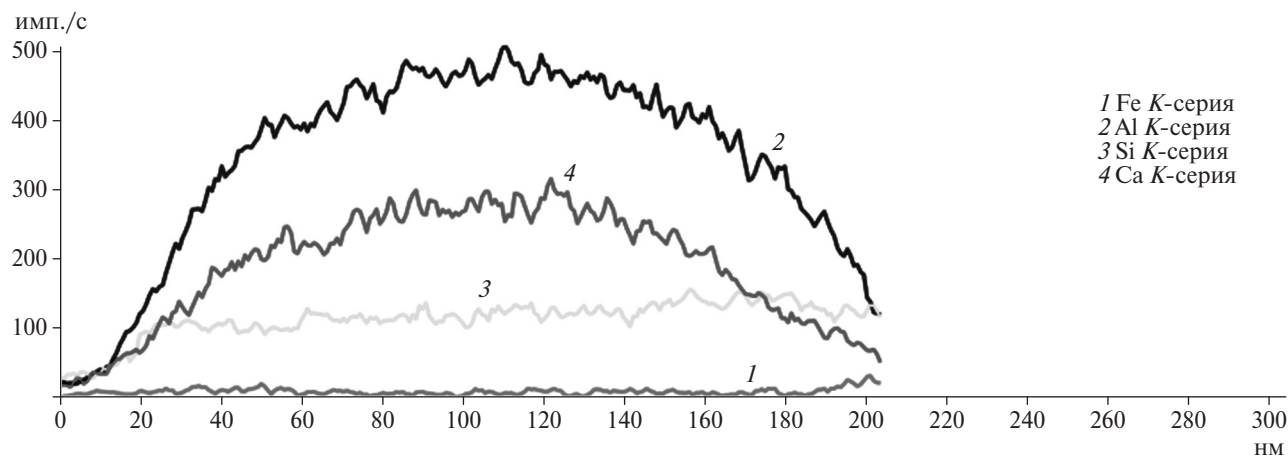


Рис. 4. Профили интенсивностей характеристических линий элементов, полученные по линии “Profile 1” от шарика на рис. 2. ПЭМ.

ОБСУЖДЕНИЕ

В лунном реголите широко распространены стеклянные шарики различного состава и размера. Образование таких шариков возможно в результате многочисленных импактных событий [1]. В результате импакта происходят плавление, а также селективное испарение и последующая конденсация как пород мишени, так и вещества ударника. Температурный ряд испарения петрогенных компонентов из расплавов в целом совпадает с рядом летучести индивидуальных окислов: K_2O , Na_2O , FeO , SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 , TiO_2 [2, 3].

По данным испарительных экспериментов, в температурном интервале 1400–1700 °C в парах доминирует железо, содержание которого при пересчёте на FeO достигает ~40 мас.%. При температуре 1800 °C и выше в парах практически полностью исчезает кремнезём. Соответственно рост содержания SiO_2 в паре происходит до 1800 °C, а затем содержание резко падает из-за увеличения в паре содержания Al_2O_3 и CaO . Содержание Al_2O_3 при температуре ~2000 °C достигает 60–65 мас.%.

Расплавные лунные стёкла характеризуются в основном отсутствием глобулярной морфологии, заметно большими размерами (свыше нескольких микрон), заметным содержанием кремнезёма и других петрогенных элементов. Основная масса тугоплавких расплавных стёкол на Луне это HASP (High-Aluminum Silica-Poor) — высокоглинозёмистые, низкокремниевые стёкла. Они в среднем содержали SiO_2 (30–34 мас.%), Al_2O_3 (32–36 мас.%) и CaO (20 мас.%) [4]. В основном HASP-стёкла были обнаружены в виде относительно крупных частиц неправильной формы, однако были находки и сферических стёкол HASP. Но размер глобулярных HASP-стёкол всегда превышал 1 мкм [5, 6]. Не-

смотря на высокое содержание Al и Ca, их состав не коррелирует с найденными нами Al–Ca-шариками. И трудно представить такой расплавный механизм, который бы смог реализовать послойное строение в виде Al–Ca-ядра и силикатного покрытия обнаруженных шариков полумикронного размера. Единственным альтернативным механизмом их образования мог бы быть конденсационный. Конденсация проходит так же, как и испарение, селективно: сначала формируется высокотемпературный конденсат, а затем по мере расширения и охлаждения облака конденсируется материал, насыщенный летучими компонентами [7], что также согласуется с теоретическими представлениями о конденсации [8, 9].

При импактах в лунных условиях процесс падения температуры газово-плазменного облака от первоначальных экстремальных значений и снижение плотности облака за счёт его расширения происходит очень быстро. Физические характеристики — плотность газа и разница температур — в условиях своего снижения образуют некое временное “конденсационное окно”, в пределах которого только и возможно протекание конденсационного процесса для каждого элемента или их соединений. Так, для варианта высокоэнергетичного импакта в газово-плазменном облаке температура снижается с 116 000 до 2100 K за $7 \cdot 10^{-2}$ с. Конденсационное окно, в пределах которого возможен процесс конденсации, продолжается в течение ~2,5 с, а размер образовавшихся капель не превышает 300 нм [10].

В зависимости от разницы температур между паром и охлаждённым телом процесс конденсации при гомогенном зарождении зародышей может идти по схемам “пар—жидкость” или “пар—кристалл”. В случае реализации схемы “пар—жидкость” фор-

мируются частицы, близкие к сферической форме. В случае возможной раскристаллизации таких капель образовавшиеся фазы стремятся наследовать глобулярную форму и сохраняют впоследствии чёткость своих границ. При конденсации из газово-плазменного импактного облака и соответственно шоковой закалке сферы будут аморфными, стеклянными шариками с размерами не более 300–500 нм [10, 11], что обусловлено кратковременностью существования конденсационного окна. Такие шарики в дальнейшем могут иметь тенденцию к слипанию и, по возможности, к раскристаллизации. Кстати, именно в силу размерного фактора, видимо, не могут быть конденсатом стеклянные шарики размером от нескольких десятков мкм, обнаруженные Варреном в образцах лунного грунта [6].

Таким образом, основными критериями конденсата при импактных процессах в лунных условиях являются глобулярная форма и размер до ~500 нм. Надо отметить, что и для земных высокоэнергичных импактов эти критерии также действуют [12]. Надо добавить, что в условиях открытой системы импактного взрыва градиент падения плотности и температуры меняется нелинейно. Если высокие давления и температура снижаются очень быстро, то в области более умеренных параметров скорость их снижения замедляется, поэтому конденсационное окно для тугоплавких элементов (Ca, Al, Ti) будет совсем скоротечным, для Si, Mg и Fe оно будет измеряться долями и единицами секунд [10], а у самых низкотемпературных элементов (например, Na и K) оно может растянуться на десятки секунд, что может привести к увеличению размеров глобул низкотемпературного конденсата выше указанного размера. Тут надо подчеркнуть, что исходя из экспериментальных данных, говоря об указанных элементах, надо иметь в виду, что при высокоскоростном импактном процессе при плавлении и испарении полной диссоциации не происходит и элементы в газово-плазменном облаке значительной частью представлены в виде оксидных комплексов. Исключением из перечисленных элементов является только железо [13]. Далее, говоря о тех или иных элементах, мы будем понимать именно их кислородные комплексы.

Что касается порядка конденсации, то, очевидно, первыми в конденсационное окно попадают высокотемпературные Al и Ca, что мы и наблюдаем в ядре обнаруженных шариков (рис. 2). Содержание этих элементов в газово-плазменном облаке при ударе по силикатным породам относительно невысоко, а длительность конденсационного окна крайне не-

велика, что обуславливает низкую вероятность обнаружения такого конденсата. Кремний, требующий также высоких температур для конденсации, оказался следующим в очереди за Al и Ca. Поскольку содержание кремния в газово-плазменном облаке преобладает над остальными элементами, а величина его конденсационного окна заметно больше, чем у Al и Ca, то вероятность формирования и обнаружения кремниевых конденсатов значительно выше, что и подтверждается их находками на Луне [1] и на Земле [14].

После того как было сформировано Al–Ca-ядро стеклянного шарика, на нём стал конденсироваться Si, вобравший в себя на периферии некоторое количество Fe и, возможно, Mg. Железо позднее коагулировало в наноразмерные шарики и, скорее всего, раскристаллизовалось. По крайней мере более крупные железные шарики из этого препарата раскристаллизованы в альфа-железо.

Размером и наличием внешней относительно низкотемпературной оболочки обнаруженные нами шарики напоминают конденсатные стёкла VRAP (volatile-rich alumina-poor) — богатые лёгкими элементами и бедные алюминием сфероиды, размер которых лежит в диапазоне 200–400 нм [1, 6]. Кроме того, VRAP-шарики имели значительное количество наноразмерных железных включений размером менее 10 нм [1]. Стёкла VRAP, как и найденные нами, имеют относительно более высокотемпературное ядро и менее высокотемпературную оболочку. Однако в отличие от VRAP-стёкол, обнаруженные Al–Ca-шарики образовались в заметно более высокотемпературной области конденсационного окна, что обусловило такую разницу в их составах.

ВЫВОДЫ

Впервые в природных условиях в образцах лунного реголита обнаружен высокотемпературный конденсат в виде двухкомпонентных стеклянных шариков с размерами порядка 200–400 нм, состоящих из оксидного Al–Ca-ядра, покрытого равномерной оксидной плёнкой высококремниевое стекла, содержащего нановключения железа. Ранее такой конденсат был только теоретически предсказан на основе экспериментов по лазерному испарению [2].

По всей вероятности, в ходе одного высокоэнергетического импактного события из газово-плазменного облака в пределах конденсационного окна сначала сформировалось Al–Ca-ядро, которое затем при падении температуры оказалось покрыто равномерной оболочкой из высококремниевого стекла.

Формирование таких частиц обусловлено высокой энергетикой импактного процесса, а также составом и плотностью паров газово-плазменного облака. В связи с этим образование таких конденсатов является нечастым событием даже на Луне. С учётом крайней ограниченности лунного материала вероятность их обнаружения крайне мала и описанная выше находка является большой удачей.

Благодарности. Авторы выражают искреннюю признательность О.А. Яковлеву (ГЕОХИ РАН) за консультации и советы.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Keller L.P., McKay D.S. Micrometer-Sized Glass Spheres in Apollo 16 Soil 61181-Implications for Impact Volatilization and Condensation // *Lunar and Planet. Sci. Conf. Proc.* 1992. V. 22. P. 137–141.
2. Яковлев О.И., Косолапов А.И., Кузнецов А.В., Нусинов М.Д. Результаты исследования фракционного испарения базальтового расплава в вакууме // *ДАН.* 1972. Т. 206. № 4. С. 970–973.
3. Маркова О.М., Яковлев О.И., Семёнов Г.А., Белов А.Н. Некоторые общие результаты экспериментов по испарению природных расплавов в камере Кнудсена // *Геохимия.* 1986. № 11. С. 1559–1569.
4. Naney M.T., Crowl D.M., Papike J.J. The Apollo 16 Drill Core: Statistical Analysis of Glass Chemistry and the Characterization of a High Alumina-Silica Poor (HASP) Glass // *Lunar and Planet. Sci. Conf. Proc.* 1976. V. 7. P. 155–184.
5. Vaniman D.T. Glass Variants and Multiple HASP Trends in Apollo 14 Regolith Breccias // *Lunar and Planet. Sci. Conf. Proc.* 1990. V. 20. P. 209–217.
6. Warren P.H. Lunar Rock-Rain: Diverse Silicate Impact-Vapor Condensates in an Apollo-14 Regolith Breccias // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2008. V. 72. P. 3562–3585.
7. Яковлев О.И., Герасимов М.В., Диков Ю.П. Условия образования пленочных конденсатов на поверхности частиц лунного реголита // *Геохимия.* 2011. № 10. С. 1025–1031.
8. Wood J.A., Hashimoto A. Mineral Equilibrium in Fractionated Nebular Systems // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. № 10. P. 2377–2388.
9. Petaev M.I., Jacobsen S.B., Huang S. Testing Models of Moon Origin: Condensation of Impact-Vaporised Bulk Silicate Earth Material // *Lunar and Planet. Sci. Conf.* 2014. V. 45. P. 2316.
10. Зельдович Б., Райзер Ю. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. М.: Физматлит, 2008. 656 с.
11. Gerasimov M.V., Yakovlev O.I., Dikov Yu.P. Morphologies of Impact-Simulated Condensates and of Their Natural Analogs. 81st Annual Meeting of the Meteoritical Society. Moscow, 2018. № 6203.
12. Горностаева Т.А., Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А. Конденсатный компонент в импактных стеклах кратера Жаманшин // *ДАН.* 2015. Т. 464. № 1. С. 91–95/
13. Шорников С.И., Яковлев О.И. Исследование сложных молекулярных форм, содержащихся в газовой фазе над системой $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ // *Геохимия.* 2015. № 8. С. 695–695.
14. Горностаева Т.А., Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А. Конденсатные стекла кратера Жаманшин. I. Иргизиты // *Петрология.* 2016. Т. 24. № 1. С. 3–24.

HIGH TEMPERATURE Al–Ca CONDENSATE IN LUNAR REGOLITH

A. V. Mokhov, T. A. Gornostaeva, P. M. Kartashov,
A. P. Rybchuk, Academician of the RAS O. A. Bogatikov

*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

Received January 14, 2019

For the first time in natural conditions in the samples of lunar regolith from the Mare Crisium (“Luna-24” station) a high-temperature condensate was found in the form of binary glass balls of dimensions in the order of 200–400 nm, consisting of an oxide Al–Ca core covered with an uniform film of high-silicon glass, containing iron nano-inclusions. Previously, high-temperature condensate was only theoretically predicted on the basis of laser evaporation experiments.

Keywords: lunar regolith, moon minerals, high temperature condensate, glass, TEM, EDS.