

УДК 52-14+54.051

КОНТАМИНАНТЫ В ЛУННОМ РЕГОЛИТЕ

© 2023 г. А. В. Мохов^а, *, Т. А. Горностаева^а, А. П. Рыбчук^а, П. М. Карташов^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Москва, Россия

*e-mail: avm8okhov@gmail.com

Поступила в редакцию 15.04.2022 г.

После доработки 14.06.2022 г.

Принята к публикации 04.07.2022 г.

Лунный реголит, доставленный в 1970-е годы на Землю советскими автоматическими станциями Луна-16, -20, -24, несмотря на небольшое количество материала, представляет большую ценность для науки и требует изучения с особой тщательностью. Однако, поскольку пробы грунта прошли довольно долгий путь от момента извлечения до непосредственного исследования, существует опасность возможного загрязнения проб посторонним материалом, как техногенным, так и земными природными минералами. Особенно велика вероятность загрязнения самой тонкой фракции реголита, размеры частиц которой менее 100 мкм, так как их обнаружение возможно только методами электронной микроскопии. С помощью методов аналитической сканирующей электронной микроскопии в пробах реголита обнаружены фазы-контаминанты, загрязнившие исходные препараты, и показаны источники этих артефактов. Приведенные в настоящей работе примеры контаминации проб реголита и методы их идентификации позволят в дальнейшем точнее диагностировать фазы лунного происхождения.

Ключевые слова: электронная микроскопия, автоматические станции Луна-16, Луна-20 и Луна-24, СЭМ, ЭДС, реголит, лунный грунт, артефакт, контаминант, контаминация, загрязнение

DOI: 10.31857/S0320930X23010036, **EDN:** HDPISN

ВВЕДЕНИЕ

Изучение минералогии Луны идет по двум направлениям: первое, — с использованием дистанционных методов и, второе, — исследование лунных метеоритов и доставленного на Землю лунного грунта физико-химическими методами непосредственного анализа. В последнем случае открывается возможность получения наиболее полной информации о веществе Луны, опираясь на широкий спектр возможностей самых современных аналитических приборов и методов. Однако использование современного исследовательского оборудования требует предварительной подготовки образцов. И такая пробоподготовка, наряду с возможностью контаминации при отборе и хранении, может послужить источником случайного заражения проб посторонним материалом. О такой вероятности исследователи задумались практически сразу после доставки лунного грунта на Землю и старта программ его изучения. Нередко возникали и продолжают возникать дискуссии о гипотетической контаминации земными компонентами. Так Friedman и др. (1970) утверждали, что загрязнение земной водой незначительно, и предполагали образование воды под действием протонов солнечного ветра. Несколькими годами

позже Beckinsale (1977) уже считал, что вода, обнаруженная в лунных образцах, полностью состоит из земного загрязнения. Другие авторы призвали обращать пристальное внимание на эту проблему и совершенствовать методический арсенал во избежание загрязнений (Eglinton и др., 1972; Sato и др., 1973). McLane и др. еще в 1967 г. разработал требования к лабораториям по хранению и изучению лунного грунта, включающие меры по защите его от загрязнения. О возможном органическом заражении метеоритов писали Flögy и Simoneit (1972). Учитывать вероятность контаминации лунного грунта старается большинство исследователей, как иностранных (Fronzel, 1975; Day и др., 2018), так и отечественных (Соболев, 1979; Бычкова и др., 2018; Корсаков и др., 2021). Ряд авторов указывает источники обнаруженного контаминанта (Осоргин, 1990). Разработка нормативной документации для соблюдения чистоты выполняемых анализов упоминается в статье (Рогожин, Лебедева, 2016). На возможность получения ошибочных результатов из-за смешивания разнородного материала указывается в работе (Хубуная В., Хубуная С., 2019). Важность чистоты применяемых при пробоподготовке реактивов отмечается в статье (Кубракова, Торпченко,

2013). Shklover и др. (2020) и Мохов и др. (2007; 2021) обращали внимание на риск контаминации проб в процессе пробоподготовки даже на современном оборудовании. Особенно исследователи опасаются микробиологического загрязнения проб (Steele и др., 2001), однако для изучения минерального состава лунного грунта наибольшую опасность представляют неорганические синтетические и природные микрофазы.

В 1970-е годы отбор проб реголита осуществлялся бурением слоя реголита советскими автоматическими станциями (АС) Луна-16, -20, -24, в отличие от миссий Apollo, в которых отбор проб производился вручную с поверхности Луны. После доставки на Землю пробы лунного реголита были переданы на хранение в ГЕОХИ РАН, где было создано специальное помещение, откуда фрагменты проб передавались для исследований в герметично закрытых пластиковых капсулах.

Наиболее высокая опасность загрязнения присутствует при исследовании самой тонкой высокодисперсной фракции лунного реголита с размером частиц менее 100 мкм, так как их обнаружение возможно только методами электронной микроскопии.

Многолетние исследования лунного грунта, доставленного советскими АС Луна-16, -20 и -24, методами аналитической сканирующей электронной микроскопии позволили нам накопить определенный опыт дифференцирования фаз лунного происхождения от фаз-контаминантов.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ

Задачей настоящей работы является публикация сведений об обнаруженных артефактах и возможных источниках такой контаминации проб лунного реголита с размером частиц менее 100 мкм с целью более точной идентификации фаз лунного происхождения.

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ

При пробоподготовке для максимального снижения риска контаминации проб использовался способ прямого нанесения препарата. Сразу после вскрытия пробу грунта тонким слоем насыпали на внешнюю сторону электропроводного углеродного скотча, с которого непосредственно перед этим удаляли защитную пленку. Готовый препарат в промежутках между исследованиями хранился в герметичной упаковке.

Для изучения тонкодисперсного материала лунного грунта наиболее информативными являются методы аналитической электронной микроскопии. Для настоящих исследований привлекались сканирующие электронные микроскопы (СЭМ) JEOL JSM-5610 и TESCAN MIRA. Оба

этих микроскопа для определения элементного состава были оснащены спектрометрами энергетической дисперсии (ЭДС) рентгеновского излучения OXFORD Ultim Max-100 Aztec.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе изучения тонких фракций реголита микрофазы, которые можно было явно или с большой вероятностью отнести к земному контаминанту, встречались неоднократно. Контаминант в пробах реголита можно условно разделить на две группы: явные загрязнения и частицы, вызывающие большое сомнение в их лунном происхождении.

Основным безусловным артефактом служит вольфрам, точнее карбид вольфрама, из твердосплавных победитовых резцов буровой коронки (рис. 1), которыми выполнялось бурение на советских АС. В основном встречаются частицы субмикронного размера и менее, вследствие чего в ЭДС-спектрах, помимо пиков вольфрама, присутствуют и пики от окружающего материала. Надо еще принимать во внимание, что пик углерода будет присутствовать всегда из-за напыления углеродом (если оно производилось для обеспечения стекания заряда) и влияния флюоресцентного излучения от углеродного скотча подложки и возбуждения органического окна детектора. Соответственно, различить самородный вольфрам и его карбид, опираясь на ЭДС-спектры, чрезвычайно сложно. Поэтому, в случае подозрения на присутствие в пробе самородного вольфрама, отсутствие в его составе углерода потребует надежно обосновать, обязательно используя возможность построения карт распределения элементов, а именно углерода и вольфрама.

Именно так доказывалось присутствие металлической формы вольфрама в реголите в работах (Мохов и др., 2004; 2014). Других упоминаний о самородном его состоянии в лунном реголите не обнаружено.

Кусочки карбида вольфрама (рис. 2) часто сопровождаются фрагментами кобальтового цемента, характерного для сплавов типа ВК (Соколов, Бобылев, 2017).

Следует также учитывать, что при изготовлении практически всех деталей и узлов автоматических лунных станций применялась механическая обработка, в том числе и с применением твердосплавных резцов. В свое время нас сильно удивила находка в реголите из Моря Кризисов частицы железистого красносельскита состава $(\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})[\text{WO}_4]$. Было не понятно, как в лунных условиях вольфрам достиг своей высшей степени окисления W^{6+} . Учитывая приведенные выше соображения, мы идентифицировали ее как сторевавшую в кислородной атмосфере частичку твердо-

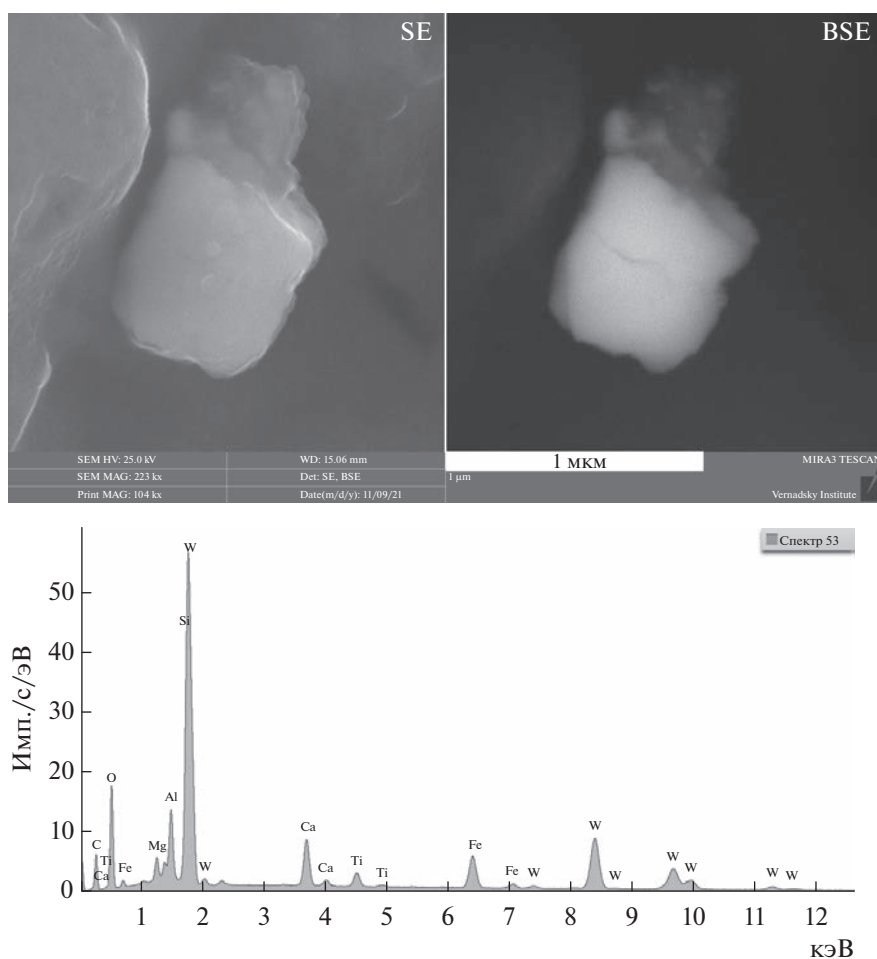


Рис. 1. Частица карбида вольфрама на фрагменте лунного реголита. Приведены: на SE — изображение во вторичных электронах, на BSE — эта же частица в отраженных электронах и ЭДС-спектр от нее.

сплавного элемента токарного резца (практически, искру), осевшую на внутренних поверхностях оборудования АС.

Затрудняющим интерпретацию факта контаминации вольфрамом образца может служить возможность частичек этого твердосплавного материала внедряться в поверхностные слои минеральных фаз реголита за счет большой разницы в твердости в сочетании с локальным нагревом при бурении керна (рис. 3).

В статье (Fronde, 1975) опубликовано предупреждение о гипотетической возможности загрязнения проб молибденитом MoS_2 из состава возможных антифрикционных смазок и присадок. И действительно, некоторые находки этого минерала однозначно надо отнести к контаминанту (рис. 4). На приведенном снимке можно наблюдать крупный сrostок пластинчатых кристаллов этого минерала, обсыпанный мелкими частицами карбида вольфрама.

В этом случае, и в других аналогичных, интерпретация такой находки не вызывает проблем —

очевидно, такая частица не является лунной. Однако ранее была сделана находка этого минерала в тесном срastании с минералами лунного генезиса, и такая находка была отнесена к лунным фазам (Мохов и др., 2007).

Кроме того, диагностика именно этого минерала иногда может вызывать затруднения. Дело в том, что большинство исследований на сканирующих микроскопах осуществляется с использованием ускоряющего напряжения 15 или 20 кВ. Однако при этом пики К-серии молибдена не возбуждаются, а пики L-серии этого элемента полностью совпадают с пиком К-серии серы, и встроенные программы разделения наложений могут некорректно обрабатывать эту ситуацию. Единственный совмещенный пик серы и молибдена на фоне силикатного окружения и большого количества железа, как в силикатах, так оксидного и самородного, может быть приписан к сульфиду. Отсутствие в ЭДС-спектре дальних пиков К-серии молибдена может не позволить обнаружить присутствие этого элемента. Поэтому пред-

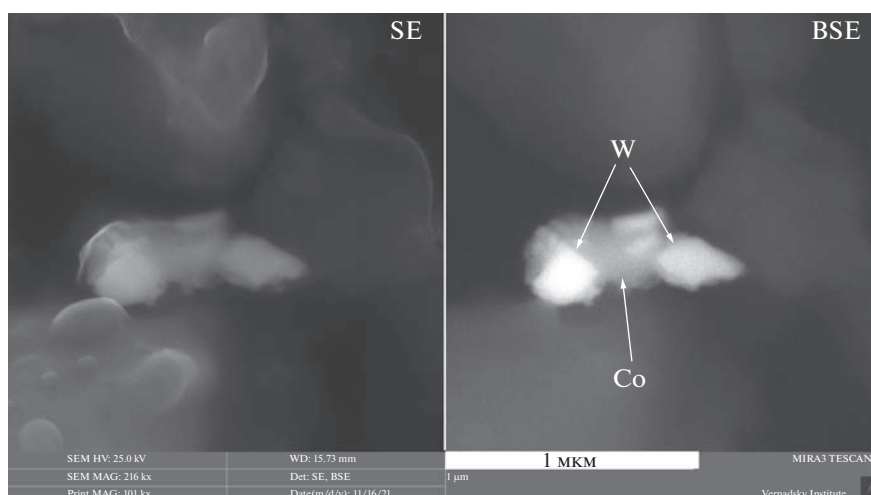


Рис. 2. Частицы карбида вольфрама в кобальтовом цементе. Приведены: на SE — изображение во вторичных электронах, на BSE — эта же частица в отраженных электронах.

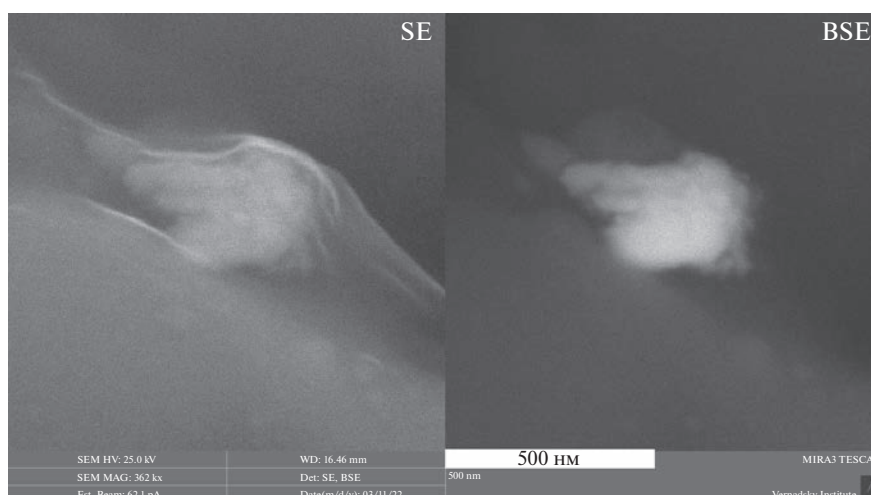


Рис. 3. Частица карбида вольфрама, внедрившаяся в поверхностный слой лунной минеральной фазы. Приведены: на SE — изображение во вторичных электронах, на BSE — эта же частица в отраженных электронах.

почтительно использовать при анализе ускоряющее напряжение 25 кВ, при котором пики К-серии молибдена отчетливо проявляются в ЭДС-спектре.

К экзотическим находкам следует отнести находку крупной пластинки чистой платины (рис. 5). Отдельно лежащая крупная частица правильной формы сразу вызвала подозрение в земном происхождении, однако способ попадания ее в пробу был поначалу не ясен. Позднее удалось установить, что именно эту пробу предварительно делили с использованием бритвенного лезвия. Проверка показала, что режущая кромка этого лезвия как раз и была покрыта слоем платины, так что источник загрязнения был выяснен.

Вполне объяснимо некоторое загрязнение проб инструментальными и конструкционными сталями. Такая стружка всегда была крупной и легко обнаруживалась и интерпретировалась (рис. 6).

Медь, как и латунь, всегда встречается в виде отдельно лежащих стружек или капель (рис. 7). Такая характерная форма частиц позволяет легко отличать их от изредка встречающихся Cu-Zn-содержащих природных фаз, имеющих значительно меньшие размеры и находящихся в тесном срастании с силикатными фазами реголита (Мохов и др., 2007).

К редкому загрязнению относятся компоненты легкоплавких сплавов припоя, видимо, попадавшие в пробы либо при нагреве электронных компонентов, либо, возможно (достоверной ин-

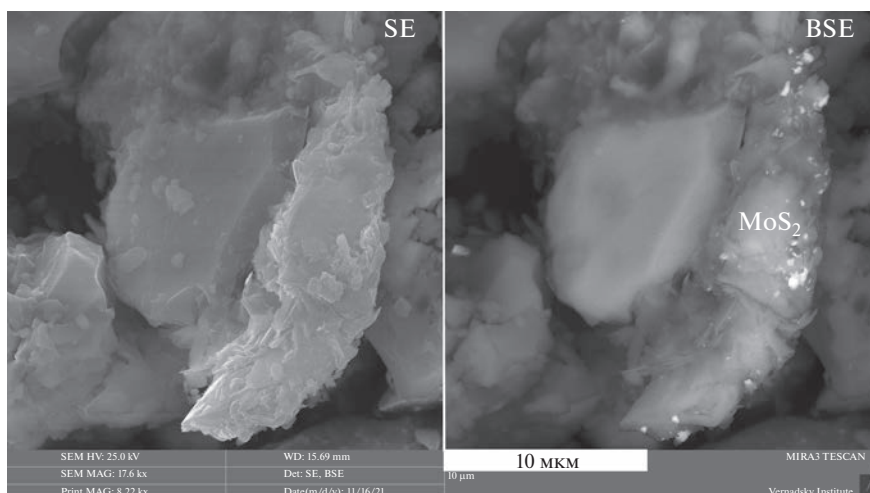


Рис. 4. Частица молибденита, обсыпанная карбидом вольфрама. Приведены: на SE — изображение во вторичных электронах, на BSE — эта же частица в отраженных электронах.

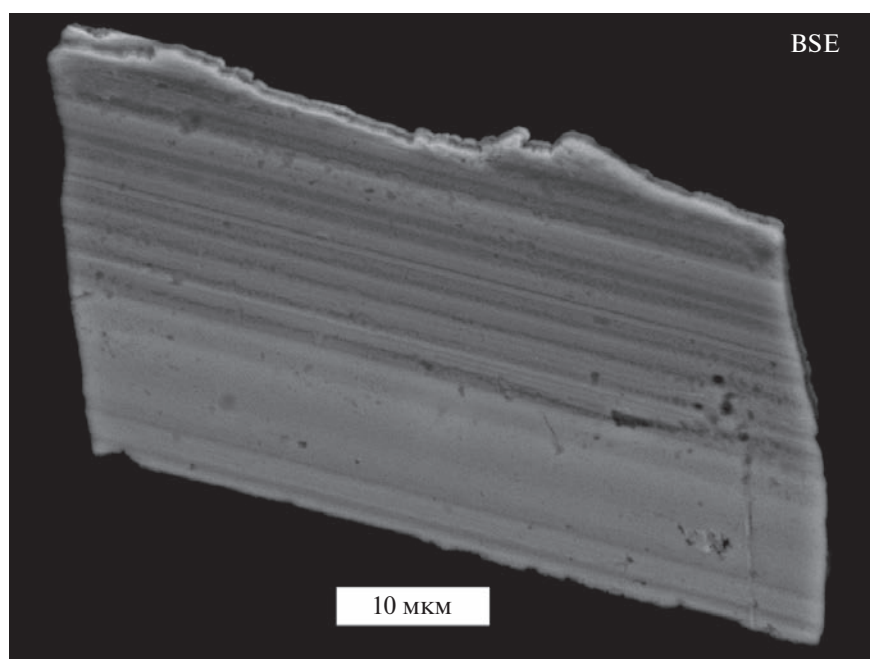


Рис. 5. Частица чистой платины в отраженных электронах.

формации нет), из крепления сит при сортировке грунта по фракциям. Эти сплавы обычно имеют состав, включающий свинец, висмут, олово, реже — кадмий. При этом на микроуровне они плохо смешиваются и могут разваливаться на фрагменты в любом сочетании этих компонентов, вплоть до чистых элементов. Но, учитывая их невысокую твердость, они обнаруживаются в виде либо отдельных частиц, либо характерных примазок на поверхности лунных фаз (рис. 8).

В лунных пробах среди большого количества стеклянных и железных шариков в одной из пер-

вых приготовленных проб был обнаружен шарик, в составе которого были зафиксированы, кроме кислорода, лишь смесь лантана и церия и некоторое количество железа. Особо привлекло внимание полное отсутствие в пределах чувствительности метода других лантаноидов. Эту загадку удалось прояснить, когда выяснилось, что при приготовлении этой пробы за соседним столом зажигалкой подожгли фитиль спиртовки. Сразу же провели контрольные эксперименты с зажигалками различных производителей и различными пирофорными элементами в них. Выясни-

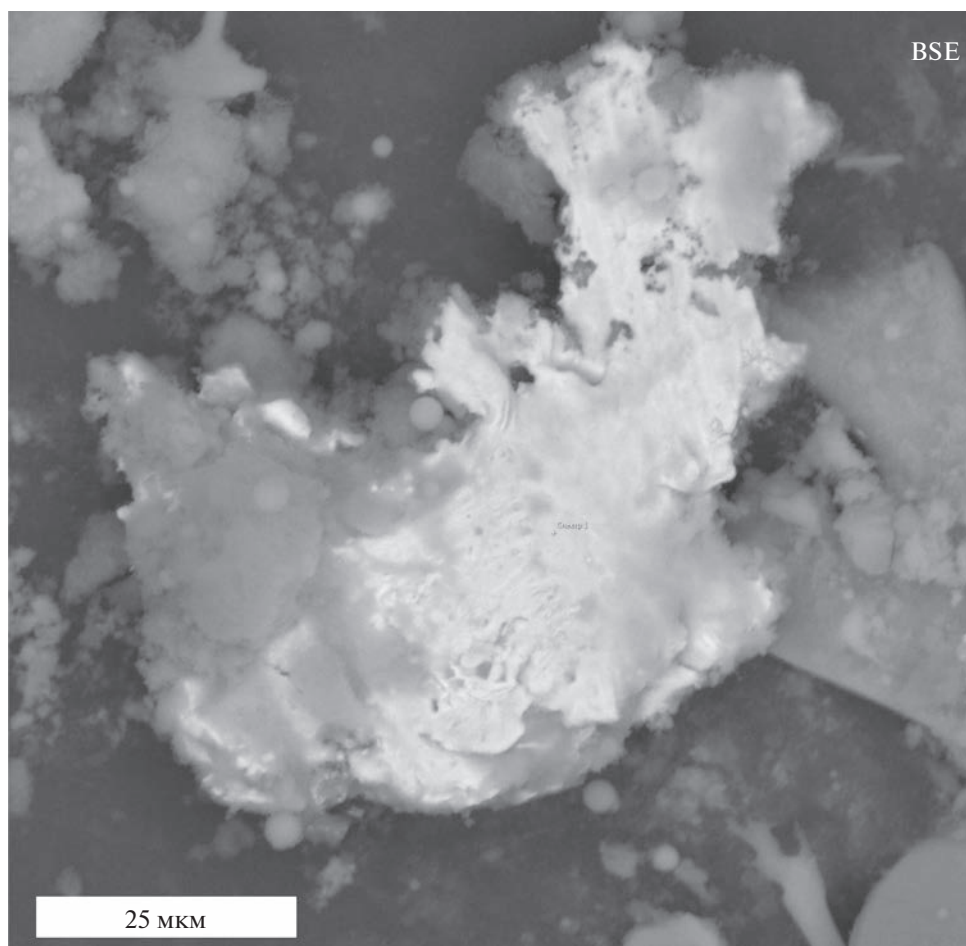


Рис. 6. Частица стальной стружки. Отраженные электроны.

лось, что шарики субмикронного размера образуются в момент механического воздействия на пирофорный элемент зажигалок, и они могут разлетаться на расстояния порядка двух метров, а то и больше. Состав таких шариков, в зависимости от изготовителя и типа примененного им пирофорного элемента, состоял, кроме обязательно присутствующих кислорода и железа, либо только из лантана или церия, либо из смеси этих двух элементов при отсутствии, либо второстепенном участии остальных лантаноидов (рис. 9).

В пробах тонкодисперсного реголита иногда встречались отдельно лежащие хорошо ограниченные кристаллы барита BaSO_4 (рис. 10).

Барит иногда встречается среди минеральных фаз Луны, и в тех случаях он обнаруживается в тесном срастании с ними и его определение как минерала лунного генезиса не вызывает сомнений. Но вот такие отдельно лежащие кристаллы могут вызывать подозрения на контаминацию, так как похожие кристаллы можно обнаружить в образцах офисной бумаги, которая широко распространена и может послужить источником слу-

чайного загрязнения при переносе на руках и инструментах.

Несколько проб лунного материала было предоставлено в виде полированных шлифов. Видимо, в те годы при их полировке на заключительном этапе был использован в качестве полировочного материала оксид хрома. Именно его частицы иногда встречались в порах, трещинах и выколках минеральных фаз (рис. 11).

Есть еще одна опасность встретить контаминант в старых шлифах, если они ранее уже изучались в микрозондовых приборах. В 1970–1980 гг. для обеспечения стекания заряда с препаратов часто применялся серебряный клей. Неприятной особенностью этого клея является свойство входящих в его состав микроскопических частиц серебра в очень короткие сроки образовывать соединения с серой и хлором, образуя сростки мелких кристаллов (рис. 12). И высыхая, эти частицы разлетаются по препаратам и даже могут оседать в вакуумной системе микрозондовых приборов, после чего могут загрязнять даже те образцы, в

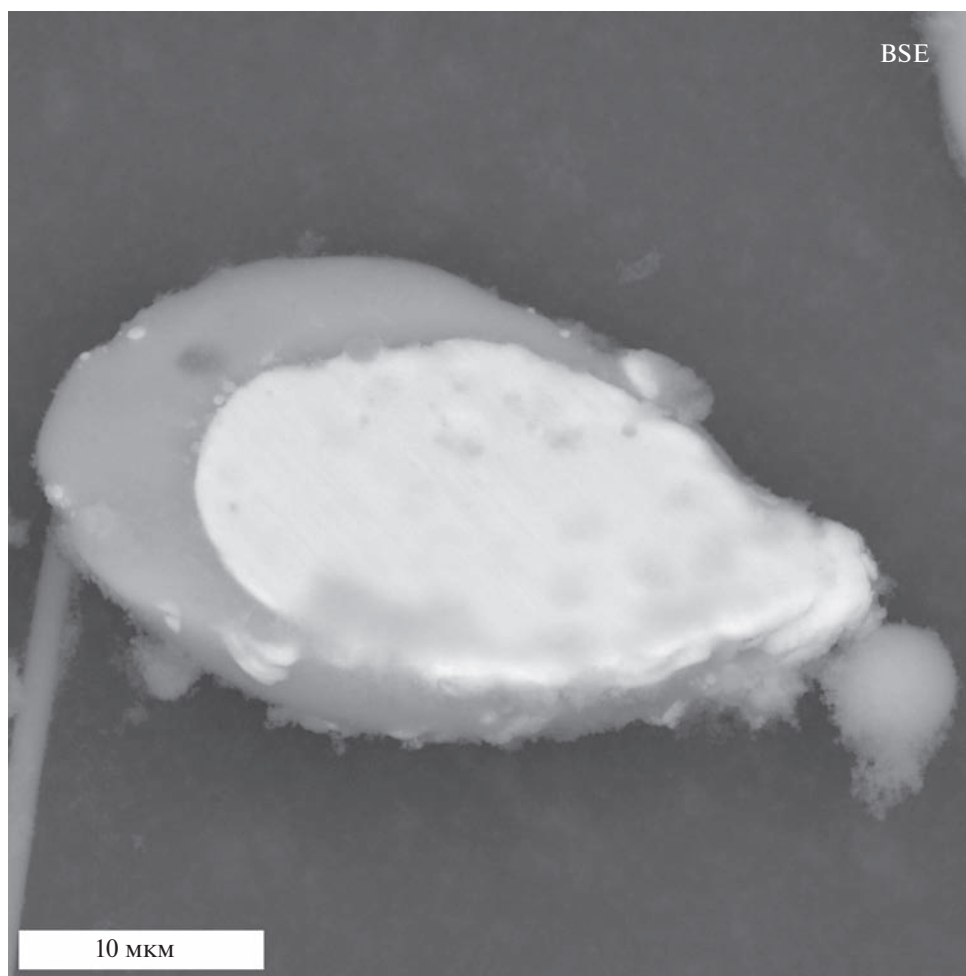


Рис. 7. Капля латуни, покрытая оксидом меди. Отраженные электроны.

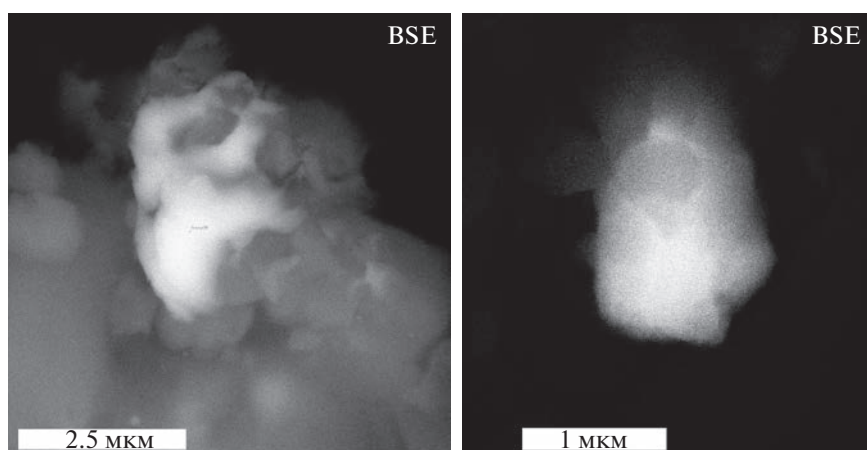


Рис. 8. Фрагменты легкоплавкого сплава. Отраженные электроны.

которых серебряный клей непосредственно не использовался.

Также возможным источником загрязнений, несмотря на все принимаемые предохранитель-

ные меры, является обыкновенная комнатная пыль. Ее характерным признаком является наличие органических соединений и волокон. Из минеральных фаз почти всегда присутствуют фазы

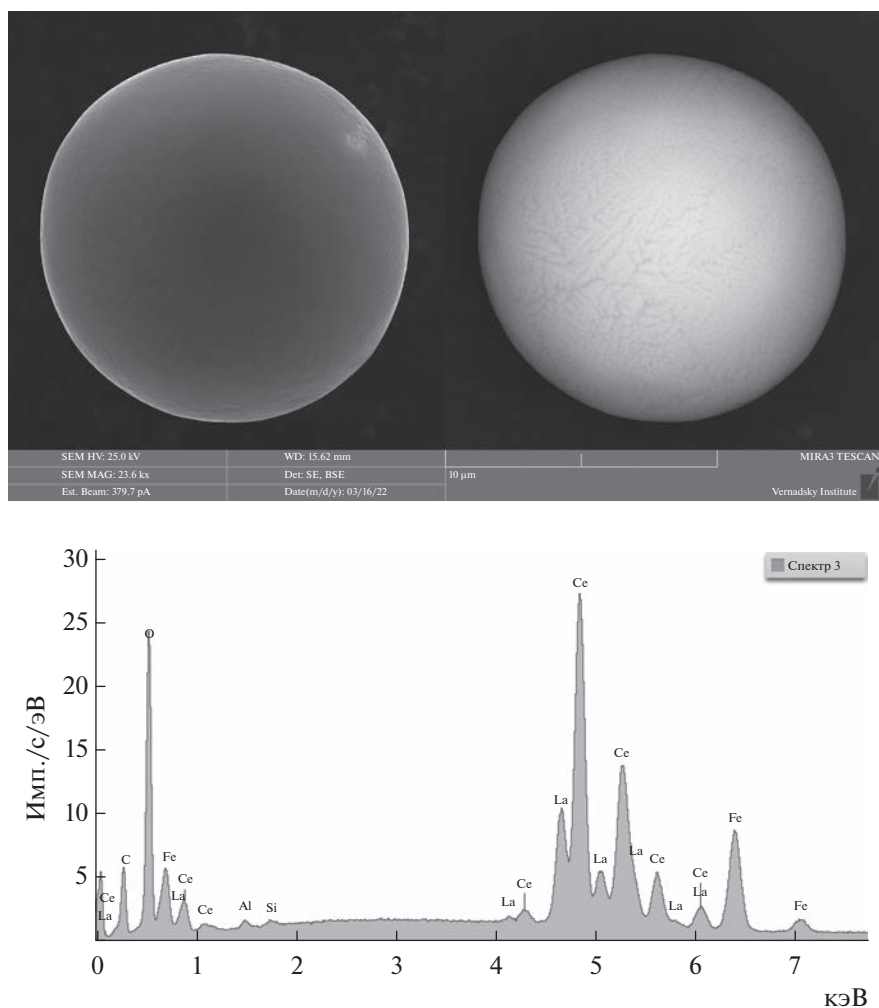


Рис. 9. Шарик из пирофорного материала зажигалки. Отраженные электроны. Приведены: на SE — изображение во вторичных электронах, на BSE — эта же частица в отраженных электронах и ЭДС-спектр от нее.

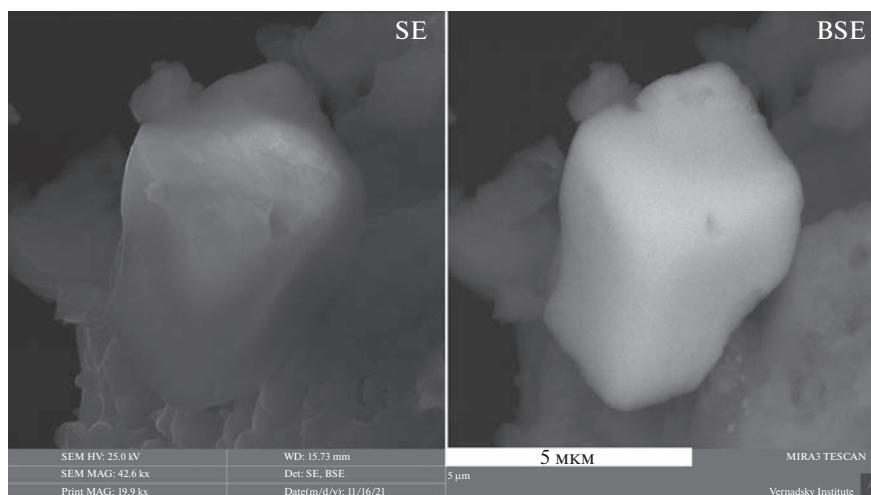


Рис. 10. Кристалл барита BaSO_4 . Приведены: на SE — изображение во вторичных электронах, на BSE — эта же частица в отраженных электронах.



Рис. 11. Полировочный материал в порах и выколках шлифа. Отраженные электроны.

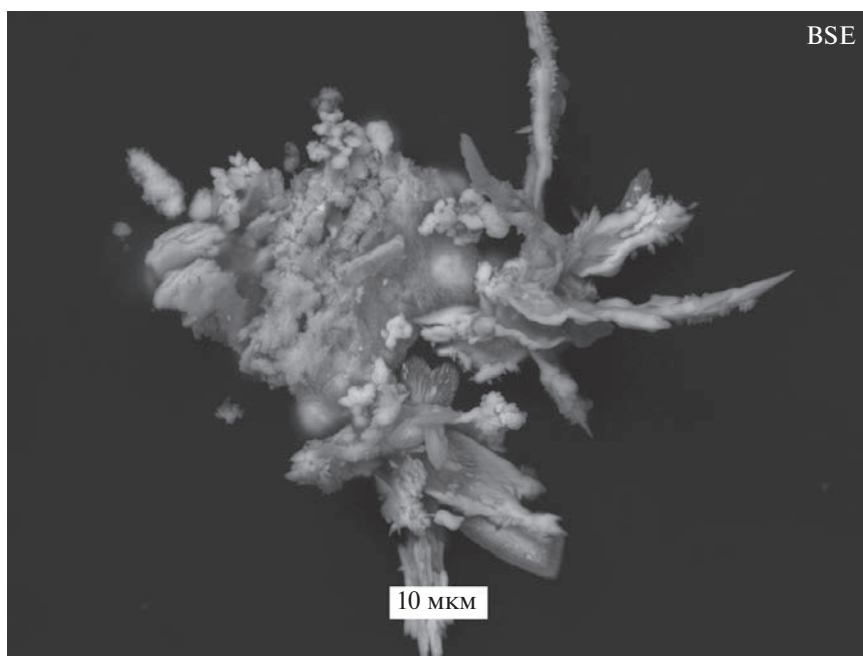


Рис. 12. Агрегат кристаллов сульфидов и хлоридов серебра вокруг частицы серебряного клея. Отраженные электроны.

Список обнаруженных загрязнителей в лунном реголите

Контаминант	Проба	Источник загрязнения
Карбид вольфрама WC	Луна-16, Луна-20, Луна-24	Твердотельная буровая коронка
Молибденит MoS ₂	Луна-16	Смазочные материалы
Платина Pt	Луна-16	Инструмент пробоподготовки (бритвенное лезвие)
Стальная стружка	Луна-24	Инструмент пробоподготовки, детали конструкции АС
Латунь	Луна-20	Сортировочный стол (?)
Припой	Луна-20	Сортировочный стол (?)
Редкоземельный шарик	Луна-16	Пирофорный материал зажигалки
Барит BaSO ₄	Луна-16, Луна-20, Луна-24	Бумага (?)
Оксид хрома Cr ₂ O ₃	Луна-16	Полировочный материал для шлифов
Сульфид серебра Ag ₂ S		
Хлорид серебра AgCl	Луна-16	Серебряный клей для микрозонда

глинистых минералов и карбонатов. Эти загрязнения не могут находиться в тесном срастании с лунными фазами и легко могут быть отбракованы.

ВЫВОДЫ

Выше, в таблице, приведен, безусловно, не полный, но учитывающий самые массовые варианты, список обнаруженных контаминантов. Оценивая их особенности можно заключить следующее.

— Необходимо очень критично относиться к частицам, лежащим на скотче отдельно от других и не входящим в сростки или плотный контакт с явно лунными фазами.

— Безусловно, надежным подтверждением лунного генезиса изучаемой частицы может быть факт покрытия ее стеклянной пленкой, которая могла образоваться в ходе импактных процессов, широко распространенных на Луне. Единственным исключением следует считать карбид вольфрама твердосплавных режущих коронок бурового инструмента, частицы которого в ходе бурения и сопровождающего его локального нагрева могли внедряться в поверхностные слои лунных минеральных фаз, включая и стекло.

— Контаминант может иметь как техногенное происхождение (карбид вольфрама, платина, стальная стружка и др.), так его источником могут оказаться и земные минералы (молибденит, барит).

Особо следует подчеркнуть, что основным инструментом, позволяющим отбраковывать частицы контаминанта при исследованиях тонкодисперсных фракций лунного грунта, остается здравый смысл. При этом следует отчетливо понимать, что для того, чтобы считать некую фазу посторонним засорением пробы, необходимо предложить реальный источник этого загрязнения. Иными словами, для того чтобы засорить образец реголита какой-то фазой, такая фаза должна существовать и иметь возможность попасть в пробу.

Приведенные в настоящей работе примеры контаминации проб реголита и методы их идентификации позволят в дальнейшем точнее диагностировать фазы лунного происхождения.

Работа выполнена за счет бюджетных средств по госзаданию в рамках темы “Новые комплексные подходы к фундаментальной проблеме изучения химического состава, трансформации и миграции наночастиц и легкоподвижных форм элементов в окружающей среде”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бычкова Я.В., Николаева И.Ю., Еремина О.С., Цховребова А.Р., Шубин И.И., Стенников А.В. Методические особенности подготовки твердых геологических проб для мультиэлементного анализа методом

ИСП-МС // Вестн. Московского университета. Сер. 4. Геология. 2018. № 5. С. 53–59.

Корсаков А.В., Мусияченко К.А. КР-картирование для изучения структурных и химических неоднородностей в минералах // Спектроскопия комбинационного рассеяния света. 2021. С. 42–45.

Кубракова И.В., Торопченкова Е.С. Микроволновая подготовка проб в геохимических и экологических исследованиях // Журн. аналитич. химии. 2013. Т. 68. № 6. С. 524–524.

Мохов А.В., Богатилов О.А., Карташов П.М., Горшков А.И., Магазина Л.О., Ашихмина Н.А., Копорулина Е.В. Самородный вольфрам в тонкодисперсной фракции лунного реголита // XX конференция по эл. микроскопии, Черноголовка, 2004. С. 181.

Мохов А.В., Карташов П.М., Богатилов О.А. Луна под микроскопом. М.: Наука, 2007. 128 с.

Мохов А.В., Карташов П.М., Горностаева Т.А., Богатилов О.А. Ртутьсодержащий сульфид из лунного реголита Моря Изобилия // Вестн. КРАУНЦ. Науки о Земле. 2014. № 2. Вып. 24. С. 231–236.

Мохов А.В., Карташов П.М., Горностаева Т.А., Рыбчук А.П., Богатилов О.А. Электронная микроскопия в изучении лунного реголита // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 4. С. 610–618.

Осоргин Н.Ю. Хроматографический анализ газовой фазы в минералах (методика, аппаратура, метрология). Новосибирск: ОИГГМ СО РАН, 1990. 32 с.

Рогожин А.А., Лебедева М.И. Обеспечение качества лабораторно-аналитических исследований при геологоразведочных работах на твердые полезные ископаемые: проблемы и пути решения // Разведка и охрана недр. 2016. № 9. С. 142–149.

Соболев В.С. Новая опасность дезинформации в результате засорения проб посторонними минералами и техническими продуктами // Записки ВМО. 1979. № 6. С. 691–695.

Соколов А.Г., Бобылев Э.Э. Элементно-фазовый состав и свойства диффузионных титановых покрытий на режущем твердосплавном инструменте типа ТК и ВК // Письма о материалах. 2017. Т. 7. № 3. С. 222–228.

Хубуная В.С., Хубуная С.А. О контаминации высокоглиноземистых андезитбазальтов по геохимическим признакам главных элементов и элементов-примесей в оливинах и клинопироксенах (вулкан Ключевской, Камчатка) // Вулканизм и связанные с ним процессы. 2019. С. 124–127.

Beckinsale R.D. Hydrogen, oxygen and silicon isotope systematics in lunar material // Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. Ser. A. Math. and Phys. Sci. 1977. V. 285. № 1327. P. 417–426.

Day J.M.D., Maria-Benavides J., McCubbin F.M., Zeigler R.A. The potential for metal contamination during Apollo lunar sample curation // Meteoritics and Planet. Sci. 2018. V. 53. № 6. P. 1283–1291.

Eglinton G., Maxwell J.R., Pillinger C.T. Lunar carbon chemistry: Relations to and implications for terrestrial organic geochemistry // Space life sciences. 1972. V. 3. № 4. P. 497–506.

- Flory D.A., Simoneit B.R.* Terrestrial contamination in Apollo lunar samples // Space life sciences. 1972. V. 3. № 4. P. 457–468.
- Friedman I., Gleason J.D., Hardcastle K.G.* Water, hydrogen, deuterium, carbon and C¹³ content of selected lunar material // Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf. 1970. V. 2. DD. 1103 to 1109.
- Fronde J.W.* Lunar mineralogy. N.Y.: Wiley, 1975. 321 p.
- McLane J.C., Jr., King E.A., Jr., Flory D.A., Richardson K.A., Dawson J.P., Kemmerer W.W., Wooley B.C.* Lunar Receiving Laboratory: Unique requirements for handling lunar samples and quarantining for back-contamination are provided // Science. 1967. V. 155. № 3762. P. 525–529.
- Sato M., Hickling N.L., McLane J.E.* Oxygen fugacity values of Apollo 12, 14, and 15 lunar samples and reduced state of lunar magmas // Proc. Fourth Lunar Sci. Conf. Suppl. 4. Geochim. et Cosmochim. Acta. 1973. V. 1. P. 1061–1079.
- Shklover V.Ya., Slyuta E.N., Zagvozdin V.P., Dmitrieva T.G., Kazanskii P.R., Rashkovskii A.Yu., Maryasev I.G., Sorokin E.M.* A complex structural study of a particle of lunar regolith by multiscale and multimodal bulk microscopy // J. Analytical Chemistry. 2020. V. 75. № 10. P. 1358–1369.
- Steele A., Toporski J.K.W., Avci R., Agee C., McKay D.S.* Investigations into the contamination of lunar return material. Part 1. Surface analysis and imaging investigations // 32nd Lunar and Planet. Sci. Conf. 2001. P. 1674.