

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/261551586>

Native hafnium from continental regolith probe.

Article in *Doklady Akademii nauk / [Rossiiskaia akademii nauk]* · April 2014

DOI: 10.7868/S0869565214130192

CITATIONS

0

READS

62

4 authors, including:



Tatiana A. Gornostaeva

Russian Academy of Sciences

53 PUBLICATIONS 209 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Andrey V. Mokhov

Russian Academy of Sciences

214 PUBLICATIONS 979 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Pavel Kartashov

Russian Academy of Sciences

110 PUBLICATIONS 685 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Mineralogy of The Moon [View project](#)



Fluids and formation of rare-metal mineralization in alkaline and carbonatitic complexes [View project](#)

УДК 523.34-36

САМОРОДНЫЙ ГАФНИЙ ИЗ ПРОБ
МАТЕРИКОВОГО ГРУНТА ЛУНЫ© 2014 г. Т. А. Горностаева, А. В. Мохов, П. М. Карташов,
академик О. А. Богатиков

Поступило 19.12.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565214130192

Основная задача предпринятого изучения минералов лунного реголита, помимо увеличения базы известных лунных минералов, — выявление минералообразующих процессов в специфических условиях низкой гравитации, отсутствия высококислородной атмосферы и свободной воды.

Проба лунного реголита, доставленного автоматической станцией (АС) «Луна-20» с материкового перешейка между морями Кризисов и Спокойствия, несколько отличается от морских проб, доставленных двумя другими советскими АС. Это отличие проявляется как в большей степени распространённости галогенидов, так и набором субмикронных минеральных фаз, обнаруженных в этой пробе [1].

Так, именно в пробе АС «Луна-20» впервые в природе обнаружен самородный гафний. Частица менее 0.5 мкм (рис. 1) выявлена среди россыпи тонкодисперсных силикатных и сульфидных обломочных фаз.

Рядом с яркой в отраженных электронах частицей самородного гафния лежат темные частицы Mg–Al–Ca-силиката и чуть более светлая частица сульфида Fe. Пики характеристического рентгеновского излучения этих элементов, возбужденные флуоресцентно, присутствуют в энергодисперсионном спектре частицы гафния.

Пик Si, возбужденный от силиката, поглощен интенсивным пиком Hf M-серии и не отмечен на спектре. Пик углерода обязан своим происхождением возбуждению углеродного скотча-подложки. Интерпретировать пик кислорода на этом спектре сложнее. Источником этого пика могут быть возбужденные флуоресцентно силикаты и материал скотча-подложки или он может принадлежать самой частице гафния, в случае если бы гафниевая фаза оказалась оксидной.

Эту дилемму помог разрешить снимок в отраженных электронах с меньшим увеличением (рис. 2). На снимке одновременно зарегистрированы частица гафния и частица самородного высокопробного золота. Наглядно видно, что яркость обеих частиц (Au, Hf) с близкими атомными номерами ($Z_{\text{Au}} = 79$, $Z_{\text{Hf}} = 72$) сравнима, тогда как, будь гафний представлен оксидной формой ($Z_{\text{HfO}_2} = 29.3$), его яркость была бы существенно ниже, чем у самородного золота.

Таким образом, впервые в природе зафиксирована минеральная фаза самородного гафния. Анализ его состава с несколькими разворотами относительно детектора по методике, описанной в [2], показал наличие в составе Hf лишь 1.4–1.5 мас. % Zr. Следовательно, в виде формулы его состав можно записать как $\text{Hf}_{0.97}\text{Zr}_{0.03}$.

Вследствие эффекта лантаноидного сжатия радиус иона Hf^{4+} и строение внешней электронной оболочки практически идентичны таковым иона Zr^{4+} [3], а именно эти параметры определяют поведение элементов в химических реакциях и их кри-



Рис. 1. Самородный Hf, отраженные электроны.

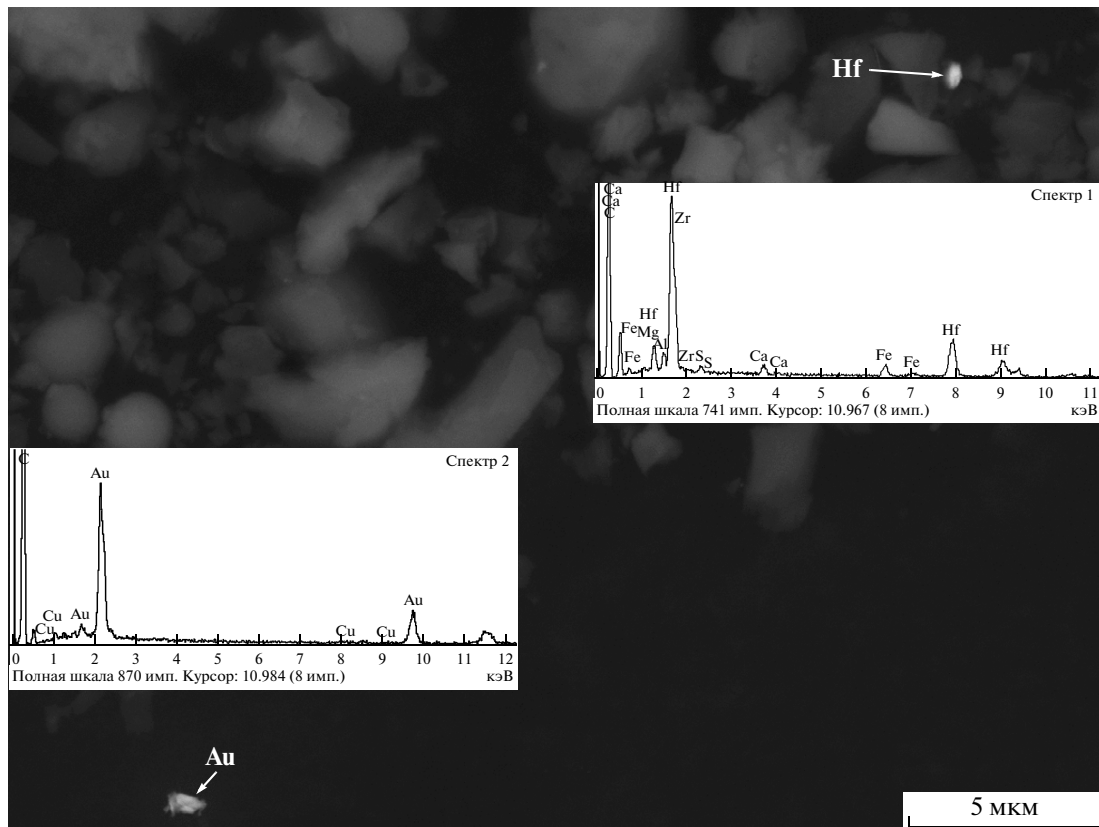


Рис. 2. Сравнительная яркость в отраженных электронах самородных Hf, Au.

сталлохимические свойства. Таким образом, в геохимических процессах Hf является элементом-двойником Zr и рассеивается в его минералах. Главная отличительная черта Hf – его заметно более высокая атомная масса по сравнению с цирконием. Именно вследствие этого свойства в природе происходит фракционирование гафния от циркона. В земной коре известен единственный собственный минерал Hf – гафнон $\text{Hf}[\text{SiO}_4]$ – полный кристаллохимический аналог широко распространенного минерала циркона. Все известные редкие находки гафнона приурочены к месторождениям единственного генетического типа – к крупным гранитным танталоносным натро-литиевым пегматитам [4, 5]. Здесь гафнон с довольно высокой степенью фракционирования Hf (Hf/Zr до 21.3–59.9) образует микроскопические зоны в крупных кристаллах циркона. Все пегматиты с гафноновой минерализацией роднят две черты: длительная эволюция с многократно повторяющимися гидротермально-пневматолитовыми процессами кристаллизации, растворения и переотложения минералов (гафнием обогащены самые поздние генерации циркона) и высокие концентрации фтора в минералообразующем флюиде. Основная черта геохимии Hf – его рассе-

янное состояние в минералах Zr; общемировые запасы гафнона вряд ли достигают 100 г.

В технике известен способ термохимического восстановления Hf из его гидроксофторида, получаемого при длительном фракционном обогащении Zr [6, 7]. Соответственно в лунных условиях можно предположить два механизма образования самородного Hf: первый – перенос ионов Hf^{4+} галогеновым транспортом с последующим восстановлением этого химического элемента; второй – самосборка из нанокластеров металлического Hf. Нельзя исключить и смешанного механизма: после восстановления ионов металла образуются нанокластеры, участвующие потом в самосборке более крупных индивидов. Такой механизм возможен и для многих других самородных лунных фаз, однако в случае Hf не вполне ясна природа процесса, в ходе которого происходило фракционирование химического элемента столь высокой чистоты от Zr. Во всяком случае это должен был бы быть очень длительный процесс с неоднократно сменяющимся отложением и мобилизацией цирконий-гафниевых минералов. Однако среди всех имеющихся данных по циркониевым минералам Луны нет значений Hf/Zr, выходящих за пределы 0.02–0.03.

Реальной альтернативой длительным процессам геохимического фракционирования Hf на Луне могли бы быть скоротечные импактные процессы. Действительно, при фракционировании в условиях импактного взрыва на первый план выступают такие особенности элементов, как масса атома, температуры плавления/кипения и соответственно конденсации элемента. Именно эти особенности и отличают в максимальной степени Hf от Zr. В расширяющемся облаке импактных газов ионы Zr^{4+} , Hf^{4+} обладали бы разной кинетической энергией и соответственно обогащали бы разные зоны облака плазмы. Отфракционированный таким образом Hf мог бы образовывать нанокластеры, агрегирующиеся впоследствии по механизму кластерной самосборки. Именно такой механизм фракционирования крайних в ряду четных лантаноидов Ce и Yb мы предлагали ранее [1, 8, 9].

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 12–05–00624а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А. Луна под микроскопом. Новые данные по минералогии Луны. М.: Наука, 2007. 128 с.
2. Карташов П.М., Мохов А.В., Горностаева Т.А., Богатиков О.А., Ашихмина Н.А. // Петрология. 2010. Т. 18. № 2. С. 115–133.
3. Jolly W.L. Modern Inorganic Chemistry. N.Y.: McGraw-Hill, 1984. 22 p.
4. Correia Neves J.M., Nunes J.E.L., Sahama T.G. // Contribs Mineral. and Petrol. 1974. V. 48. P. 73–80.
5. Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (1990) Handbook of Mineralogy. Tucson (Arizona): Mineral Data Publ., 1990.
6. Нехамкин Л.Г. Металлургия циркония и гафния. М., 1979. 208 с.
7. Дмитренко А.Е., Пельх В.Н., Пилипенко Н.Н. // Вопр. атомной науки и техники. 2004. Т. 3. С. 112–115.
8. Мохов А.В., Карташов П.М., Богатиков О.А., Магазина Л.О., Ашихмина Н.А., Копорулина Е.В. // ДАН. 2007. Т. 415. № 5. С. 663–666.
9. Мохов А.В., Карташов П.М., Горностаева Т.А., Богатиков О.А. // ДАН. 2011. Т. 441. № 5. С. 670–673.