

УДК 544.147,53.096

## ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ D/H ВОДНОГО ЛЬДА ЛУННОГО РЕГОЛИТА

© 2023 г. В. С. Севастьянов<sup>a</sup>, \*, А. П. Кривенко<sup>a</sup>, С. А. Воропаев<sup>a</sup>, М. Я. Маров<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\*e-mail: vsev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 26.04.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

С целью изучения процессов, связанных с происхождением и удержанием воды на поверхности Луны, в ГЕОХИ РАН создана экспериментальная установка для анализа процессов (ре)сублимации водного льда в вакууме при низких температурах. Диапазон изменения температуры (ре)сублимации от  $-100$  до  $0^{\circ}\text{C}$ . Установка соединена с масс-спектрометром изотопных отношений (IRMS), который позволяет измерять изотопный состав паров испаряющегося вещества и давать оценку скорости (ре)сублимации при заданных физико-химических условиях. Наличие прямого ввода газов в масс-спектрометр в режиме реального времени выгодно отличает разработанную установку от зарубежных аналогов. Установка снабжена прозрачным иллюминатором из кварца, через который с помощью галогенной лампы можно нагревать поверхность исследуемого вещества, имитируя движение солнечных лучей по поверхности зерен минеральной композиции в условиях, близких к условиям на поверхности Луны. Кроме изучения (де)сорбции газов на поверхности минеральных зерен различного состава, установка может быть использована также и для исследования (ре)сублимации газогидратов и  $\text{CO}_2$ .

**Ключевые слова:** изотопия, фракционирование, вода, лед, сублимация

**DOI:** 10.31857/S0320930X23060063, **EDN:** CVUIKG

### ВВЕДЕНИЕ

Процессами, обеспечивающими равновесные условия удержания водного льда в реголите Луны, являются сублимация и конденсация (ресублимация) паров воды при суточном изменении температуры поверхности реголита. В этом процессе участвует свободная вода, которая, в отличие от химически связанной воды, не входит в состав кристаллической решетки минералов, но удерживается реголитом, главным образом, в порах минеральных зерен вследствие адсорбции-десорбции или путем адгезии в условиях глубокого вакуума. Физика процессов, по существу, аналогична процессам, происходящим в поровом пространстве кометного ядра. Такие процессы исследовались на основе кинетических моделей (Маров и др., 1995; Skogov, Marov, 1998). Однако получение количественных оценок вклада (ре)сублимации в удержание воды в лунном реголите сопряжено с большими неопределенностями, так как известные измерения диффузии и конденсации паров проводились, в основном, при атмосферных условиях. В решении этой проблемы может помочь проведение экспериментов на лабораторных вакуумных установках в условиях, макси-

мально приближенных к существующим на лунной поверхности.

Наиболее надежные данные о содержании водного льда на поверхности Луны были получены лунной орбитальной станцией NASA Lunar Reconnaissance Orbiter, американско-германской стратосферной обсерваторией SOFIA и на индийском космическом аппарате Chandrayaan (Feldman и др., 1998; Mitrofanov и др., 2010; Sanin и др., 2017; Colaprete и др., 2010; Pieters и др., 2009). Молекулярная вода обнаружена в крупном кратере Клавий (Clavius), хорошо различимом с Земли в южном полушарии Луны. С помощью инфракрасной камеры на борту обсерватории SOFIA было установлено, что концентрация воды в кратере составляет от 100 до 400 ppm, и она распределена однородно. Исследователи предположили, что присутствие воды в таких концентрациях на освещенных участках обусловлено геологическими причинами локального характера и вряд ли будет характерным для всей лунной поверхности. В 2010 г. на южном полюсе Луны в выбросе грунта, возникшем при падении ступени ракеты на лунную поверхность, — эксперимент с зондом LCROSS (Colaprete и др., 2012) — были зарегистрированы: водный лед ( $5.6 \pm 2.9$  мас. %), лету-

чие, в том числе  $\text{CO}_2$  (0.29 мас. %),  $\text{CH}_4$  (0.03 мас. %),  $\text{CO}$  (0.08 мас. %) и газогидраты (Berezhnoui и др., 2012). Было показано, что средняя концентрация водного льда на полюсах может достигать ~1 мас. %.

Шероховатость лунной поверхности оказывает сильное влияние на адсорбцию и десорбцию молекул воды. Измерениями с орбиты было зарегистрировано уменьшение количества воды над лунной поверхностью до полудня и возрастание после полудня (Pieters и др., 2009). Это означает, что молекулы воды могут перемещаться по поверхности в течение лунного дня, задерживаясь при этом в постоянно затененных местах склонов и ловушках (cold traps) на дне кратеров. По мере того, как Солнце движется в течение лунного дня, поверхностный иней, который может накапливаться в холодных затененных областях (с температурой до  $-210^\circ\text{C}$ ), медленно подвергается воздействию солнечного света (нагрев до  $120^\circ\text{C}$ ) и циклически перемещается в экзосферу Луны, где осаждается на частичках пыли. При их выпадении на поверхность молекулы воды могут перемещаться и накапливаться в виде инея в подходящих холодных местах. Таким образом, лед на Луне может удерживаться не только в постоянно затененных областях, но и в “переменных ледяных ловушках” разных размеров, вплоть до сантиметровых (Davidsson, Hosseini, 2021).

В настоящее время известны три основных источника воды на Луне. Наряду с определенным вкладом эндогенных процессов, большую роль сыграли экзогенные механизмы – ударная бомбардировка, в первую очередь, кометами и астероидами углисто-хондритового состава, наиболее богатыми летучими (Маров и др., 2019; Маров, Ипатов, 2021). Еще одним источником привнесенной воды могли быть протоны солнечного ветра.

Геохимическое сопоставление лунных пород с земными, а также с минералогическим составом метеоритов, лежат в основе понимания планетарных процессов их происхождения. Исследования образцов доставленных лунных пород подтвердили, что на Луне по меньшей мере первый миллиард лет происходила интенсивная вулканическая деятельность и широко распространены породы эндогенного магматического происхождения (Виноградов, 1973). Вулканизм при интенсивной дегазации магмы в условиях космического вакуума мог оказать существенное влияние на удержание таких газов и летучих в изверженных породах, как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{S}$ ,  $\text{Cl}$  и др. Например, по оценкам Crotts (2012) толщина слоя водного льда за счет вулканических выбросов могла бы достигать нескольких сантиметров.

Вклад ударной бомбардировки Луны астероидами и кометами из различных областей Солнечной системы не вызывает сомнений. На полюсах

водный лед мог накапливаться в течение всей лунной истории, но наибольший рост произошел, видимо, в период поздней “тяжелой бомбардировки” (LHB), около 3.8–4 млрд лет назад. Интенсивный солнечный ветер, состоящий в основном из ионов водорода и гелия, был и является важным экзогенным фактором для Луны. Например, при взаимодействии протонов с кислородом силикатов образуются молекулы воды и гидроксилы, что приводит к образованию протонной воды в реголите. Но при этом солнечный ветер может также и разрушать молекулы воды в поверхностном слое в процессах фотодиссоциации.

Оценить вклад различных источников воды для Луны можно с помощью ее изотопного состава. Два известных стабильных изотопа водорода сильнее всего различаются по массе относительно прочих изотопов – это протий  $^1\text{H}$  и дейтерий  $^2\text{H}$  (D). На Земле преобладает легкий водород – он составляет 99.9885%, в то время как дейтерия всего 0.0115%. В изотопной геохимии за стандарт принято отношение D/H океанической воды VSMOW (Венский стандарт средней океанской воды), относительно которого происходит измерение изотопного состава всех остальных объектов. Изотопный состав водорода, с использованием стандартной дельта-системы счисления, выражается как  $\delta\text{D}$  (в промилях, ‰):

$$\delta\text{D} (\text{‰}) = \left( \frac{(\text{D}/\text{H})_{\text{sample}}}{(\text{D}/\text{H})_{\text{VSMOW}}} - 1 \right) \times 1000, (1)$$

где  $R_0 = (\text{D}/\text{H})_{\text{VSMOW}} = 1.5576 \times 10^{-4}$  (De Wit и др., 1980). Изотопный состав солнечного ветра равен  $\delta\text{D} = -897 \text{‰}$ , а для Юпитера  $\delta\text{D} = -878 \text{‰}$ , что в пределах неопределенности идентично значению для состава протосолнца (Geiss, Gloeckler, 1998). При этом изотопный состав водорода досолнечного межзвездного льда аномально тяжелый – может достигать  $\delta\text{D} = +(9300-13\,100) \text{‰}$  (Dartois и др., 2003) и, вероятно, представляет собой важный источник дейтерия в кометах. Как показали космические миссии Vega, Stardust и наземные наблюдения, водный лед большинства комет аномально тяжелый: например, у кометы 1P/Halley  $\delta\text{D} \approx (+400...+800) \text{‰}$  (Eberhardt и др., 1995), хотя есть кометы и с отношением D/H, отвечающим VSMOW. Для углистых хондритов было показано, что вода из гидратированных силикатов более бедна D, чем вода в составе органических соединений: например, для хондритов типа CM  $\delta\text{D} \approx -430 \text{‰}$ , а для типа CI  $\delta\text{D} \approx -480 \text{‰}$  (Alexander и др., 2018). Интересно отметить, что в земных мантийных породах изотопный состав воды также легкий и составляет  $\delta\text{D} \approx -80 \text{‰}$ .

При накоплении и преобразовании лунного реголита ключевым фактором является его перемешивание и послойное изменение в результате наложения выбросов пород при ударах, что было подтверждено результатами анализа активности

космогенных изотопов  $^{26}\text{Al}$  и  $^{22}\text{Na}$ , образованных космическими лучами на разной глубине (Виноградов и др., 1972). Микроудары оказывают также специфическое влияние на морфологию частиц реголита. Помимо перемешивания лунных пород и льда в вертикальном и горизонтальном направлениях, молекулы воды также могут проникать в глубокие слои реголита за счет диффузии по границам минеральных зерен. Заметим, что одновременно с аккумулярованием при послонном изменении реголита в результате бомбардировок могла происходить потеря водного льда с поверхности Луны (Davidsson, Hosseini, 2021). Новые интересные данные по содержанию и природе воды вблизи южного полюса Луны обещает проект NASA VIPER (Volatiles Investigating Polar Exploration Rover) с высадкой лунохода. По программе ESA Prospect в 2025 г. предполагается бурение лунного грунта на глубину 2 м на южном полюсе Луны (Mortimer и др., 2018). Бурение на такую же глубину предусмотрено также в рамках научной программы российского проекта Луна-Ресурс. Важно понимать, однако, что неизбежный нагрев лунного реголита при бурении может существенно ускорить процесс сублимации водного льда, что может привести к значительным изотопным сдвигам D/H. Для правильной оценки исходного изотопного состава водного льда надо корректно оценивать возможные кинетические изотопные эффекты и понимать их причины.

### БАЗОВЫЕ МОДЕЛИ ИЗОТОПНОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПРИ (РЕ)СУБЛИМАЦИИ

Исходя из равновесного фазового состояния воды, определяемого тройной точкой на фазовой диаграмме — (температура 273.16 К, давление 611.657 Па, см. рис. 1), — легко видеть, что в условиях глубокого вакуума вблизи лунной поверхности и низких парциальных давлениях выделяющихся газов водный лед конденсируется напрямую из пара, минуя жидкую фазу, и, наоборот, может переходить в газообразную форму (сублимировать) непосредственно из твердого состояния.

#### Равновесное фракционирование

Рассмотрим вначале разделение молекул HDO и H<sub>2</sub>O при конденсации из пара, предполагая рэлеевское фракционирование. Основное предположение модели Рэля (далее РМ) заключается в том, что конденсированная фаза образуется при изотопном равновесии с окружающим паром и сразу же удаляется из него после образования. В этом случае изотопный состав водного пара,  $\delta_v$ , определяется уравнением

$$d\delta_v / (1 + \delta_v) = (\alpha - 1) dm_v / m_v, \quad (2)$$

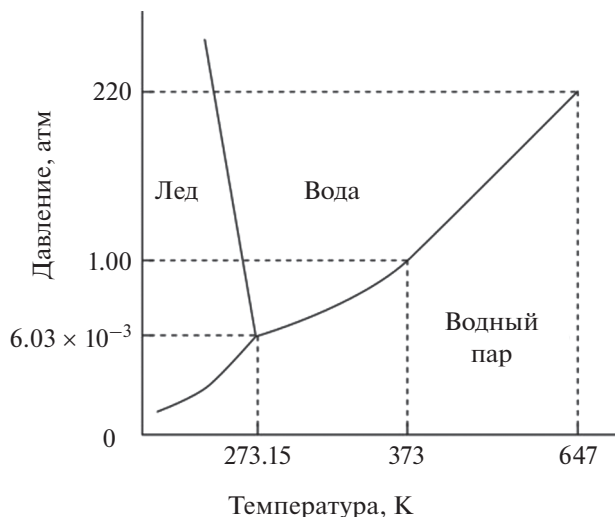


Рис. 1. Фазовая диаграмма воды.

где  $\alpha$  — коэффициент изотопного фракционирования D/H при температуре конденсации  $\theta_c$ ,  $m_v$  — общая масса водного пара. Изотопный состав льда (конденсата) —  $\delta_c$ , связан с изотопным составом пара,  $\delta_v$ , масс-балансовым соотношением

$$1 + \delta_c = \alpha(1 + \delta_v), \quad (3)$$

поскольку, по определению, коэффициент фракционирования изотопов

$$\alpha = R_c / R_v, \quad (4)$$

где  $R$  — это изотопный состав (в нашем случае,  $N_{\text{HDO}}/N_{\text{H}_2\text{O}}$ ) соответствующей фазы. Коэффициент изотопного фракционирования D/H при равновесии водный лед—пар является функцией температуры конденсации ( $\theta_c$ , К), для интервала от 0 до  $-40^\circ\text{C}$  был впервые измерен в работе (Merglivat, Nief, 1967) и впоследствии уточнен в работе (Lamb, 2017) как

$$\ln(\alpha_{c-v}) = 0.2133 - 203.1/\theta_c + 48888/\theta_c. \quad (5)$$

В равновесных условиях коэффициент  $\alpha_{c-v}$  определяется разницей величины скрытой теплоты конденсации пара молекул HDO и H<sub>2</sub>O. Учитывая соотношения (2) и (3), зависимость  $\delta_c$  от температуры конденсации можно представить выражением

$$d\delta_c / d\theta_c = (1 + \delta_c) [(1/\alpha)(d\alpha/d\theta_c) + (\alpha - 1)m_v(dm_v/d\theta_c)]. \quad (6)$$

В вакуумной технике для измерения содержания газов в камере обычно используются манометры, поэтому для целей эксперимента удобнее привести формулу (6) к давлению водного пара. Воспользуемся пропорциональностью массы пара,  $m_v$ , и его давления,  $e_v$ :  $m_v \sim e_v$  и введем соотно-

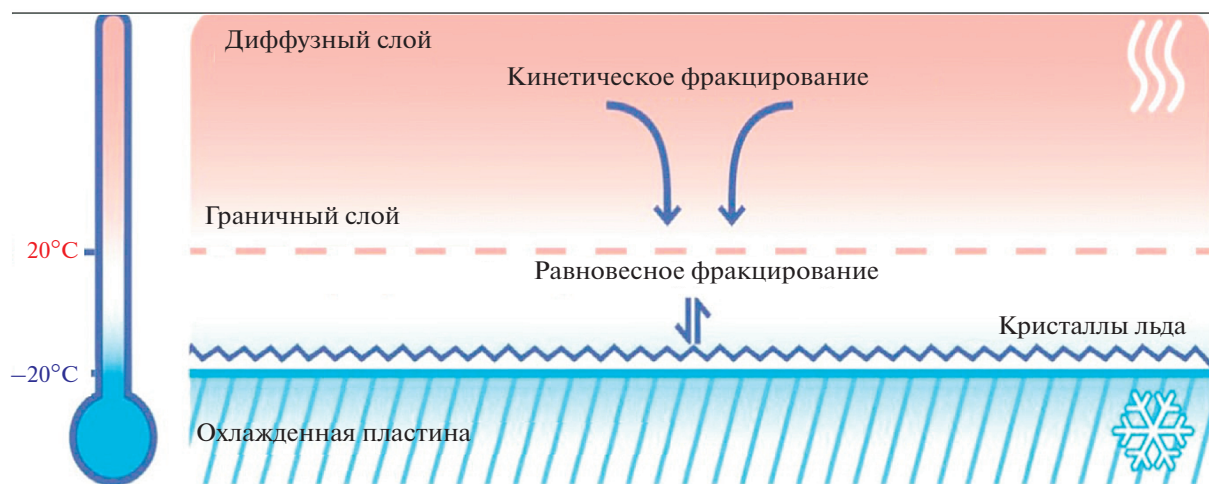


Рис. 2. Кинетический изотопный эффект при осаждении водного льда из пара.

шение  $S_i = e_v/e_i$ , где  $e_i$  — это давление насыщенного пара воды над льдом при температуре конденсации  $\theta_c$ . Тогда

$$(dm_v/m_v)(dS_i/S_i) + de_i/e_i, \quad (7)$$

и выражение (6) можно переписать в более удобном виде как

$$d\delta_c/d\theta_c = (1 + \delta_c)[(1/\alpha)(d\alpha/d\theta_c) + (\alpha - 1)(1/S_i)(dS_i/d\theta_c) + (1/e_i)(de_i/d\theta_c)]. \quad (8)$$

Зависимость давления насыщенного пара воды над льдом хорошо изучена в широком интервале температур и отражена в справочниках (например, Van Hook, 1967), что облегчает интерпретацию измерений и проверку выполнения условия равновесной конденсации РМ.

#### Неравновесное фракционирование

Как только в облаке водного пара, окружающего холодную пластину, образуется несколько кристалликов льда, осаждение молекул из фазы пара происходит по существу через насыщенную среду (см. рис. 2), так называемый пограничный слой. В результате, при более низкой диффузии в газовой среде молекул HDO, они начинают конденсироваться медленнее, чем более легкие и подвижные молекулы H<sub>2</sub>O. Аналогично тому, что происходит при сублимации, изотопный состав водного льда определяется не только равновесным изотопным эффектом, возникающим в результате различий между давлениями насыщенного пара, но и кинетическим изотопным эффектом.

Существование кинетического эффекта при осаждении водного льда из паровой фазы в воздухе было подтверждено многочисленными лабораторными экспериментами. В частности, это было сделано путем конденсации пара из окружающей

среды ( $T = 20^\circ\text{C}$ ) на холодной плоской поверхности ( $T = -20^\circ\text{C}$ ) (Jouzel, Merlivat, 1984). В течение эксперимента непрерывно брались пробы водяного пара, а в конце были отобраны пробы конденсата. Водный пар и лед были проанализированы на содержание D/H и были получены  $\delta D = -114\text{‰}$  (пар) и  $\delta D = -83\text{‰}$  (лед), соответственно. При этом, согласно РМ, равновесное фракционирование должно было бы обеспечить для льда изотопный состав  $\delta D = 55\text{‰}$ , что свидетельствует о значительном кинетическом изотопном эффекте даже при столь сравнительно небольшом перепаде температур.

Будем предполагать, что в вакууме процесс образования водного льда из пара протекает в ламинарном режиме, без турбулентности в пограничном слое. При этом условия окружающей среды ( $P$ ,  $T$ ) остаются постоянными достаточно долгое время, так что изотопный состав конденсата не меняется при осаждении по слоям. Потoki молекул HDO и H<sub>2</sub>O на плоскую поверхность двух видов молекул пропорциональны  $\check{D}(e_v - e_i)$ , где  $\check{D}$  — коэффициент диффузии за счет разности концентраций в среде (в приближении закона Фика), а  $e_v$  и  $e_i$  — парциальные давления в паре вне слоя и парциальные давления насыщенных паров над льдом. Для молекул HDO эти величины будем записывать с помощью штрихованных символов следующим образом:

$$e'_v = e_v R_0(1 + \delta_v), \quad e'_i = e_i R_0(1 + \delta_c)/\alpha_{c-v}, \quad (9)$$

где  $\alpha_{c-v}$  — это равновесный коэффициент изотопного фракционирования D/H между льдом и паром,  $R_0 = (D/H)_{\text{VSMOW}}$ , определенный выше. Изотопный состав льда,  $\delta_c$ , определяется соотношением потоков молекул HDO ( $F'$ ) и H<sub>2</sub>O ( $F$ ) с помощью выражения

$$1 + \delta_c = F'/R_0 F \quad (10)$$

или, через парциальные давления по слоям (9),

$$1 + \delta_c = \check{D}'[e_v(1 + \delta_v) - e_i(1 + \delta_c)/\alpha_{c-v}]/\check{D}(e_v - e_i). \quad (11)$$

Выражение (11) удобнее представить в виде, аналогичном (3), как

$$1 + \delta_c = \alpha_k \alpha_{c-v}(1 + \delta_v), \quad (12)$$

где  $\alpha_k$  определяет вклад кинетического изотопного эффекта через  $S_i = e_v/e_i$

$$\alpha_k = S_i/[\alpha_{c-v}(\check{D}/\check{D}')(S_i - 1) + 1]. \quad (13)$$

При полном насыщении среды  $e_v = e_i$  и  $S_i = 1$ ,  $\alpha_k = 1$  и выражение (12) переходит в (3), т.е. к случаю равновесного фракционирования, как и должно быть. Диффузия молекул HDO и H<sub>2</sub>O в воздухе при 20°C была изучена в работе (Merlivat, 1978),  $\check{D}'/\check{D} = 0.9755$ , но для вакуума необходимо проведение дополнительных измерений.

### СУЩЕСТВУЮЩИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ И МЕТОДИКИ

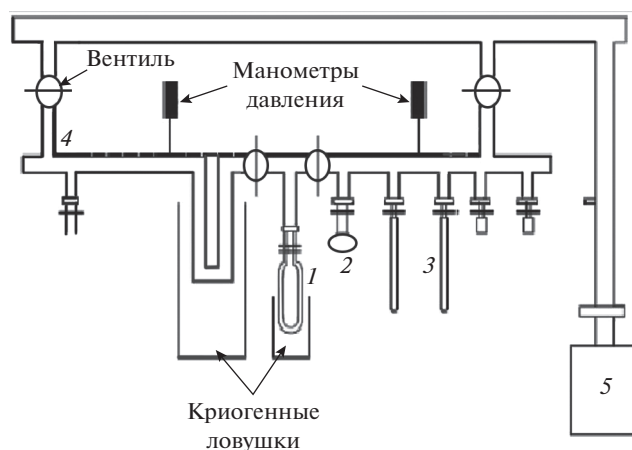
Актуальность проблемы поведения летучих на поверхности Луны привела к идее создания лабораторных установок для изучения сублимации чистого льда и льда, смешанного с пылью, а также инея, образованного на поверхности минеральной композиции, в условиях, максимально приближенных к лунным. Первоочередной задачей является определение скорости сублимации водного льда и снега при разных температурах и связанных с этих особенностей изменения изотопного состава водорода. Кратко рассмотрим известные на сегодняшний день соответствующие установки.

В геологической лаборатории Лионского университета во Франции была создана экспериментальная установка, позволяющая изучать фракционирование изотопов при сублимации водного льда в условиях, имитирующих температуру и давление на лунной поверхности (Lécuyer и др., 2017; Mortimer и др., 2018). Схема данной установки представлена на рис. 3. Она была изготовлена из стекла Рухе и откачивалась масляным диффузионным насосом до давления  $10^{-6}$  мбар. Температура сублимации льда в терморегулируемой ловушке изменялась в диапазоне от  $-105$  до  $-30$ °C. Вода объемом 0.5 мл вводилась в емкость 2 и замораживалась, затем остатки воздуха откачивались и с помощью тепловой пушки вода полностью перегонялась в реактор, находящийся при температуре жидкого азота. Полноту перевода воды контролировали манометрами давления. При заданной температуре сублимации пары воды из реактора переносились в ловушку 3. Оставшуюся часть воды из реактора с помощью тепловой пуш-

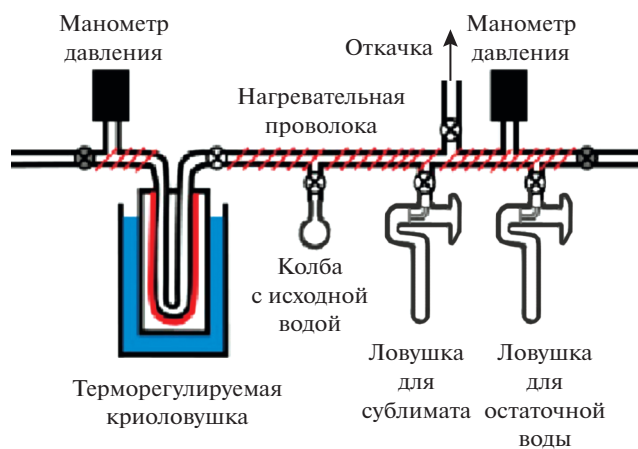
ки переводили в другую ловушку. Все части вакуумной установки прогревались с помощью нагревательной ленты. Собранную в ловушках воду взвешивали на аналитических весах и переносили в оловянные капсулы, которые упаковывали и помещали в автосемплер элементного анализатора, соединенного с масс-спектрометром изотопных отношений, где измерялся изотопный состав водорода. Общее время откачки системы составляло 3 ч. При температуре  $-75$ °C количество льда, перешедшего в пар, изменялось от 7.1 до 33.5% за время от 30 до 1689 с. Скорость сублимации льда при  $-75$ °C в 30 раз превышала скорость сублимации при температуре  $-100$ °C. Было показано, что при сублимации льда менее 35% величина  $\delta D$  водного пара была меньше исходного изотопного состава водорода воды  $\delta D_{исх}$  примерно на 20‰, а при сублимации более 35% величина  $\delta D$  превышала  $\delta D_{исх}$  примерно на величину 20‰. Другими словами, в начале сублимации поверхность льда покидают молекулы воды с пониженным содержанием дейтерия, постепенно содержание дейтерия в паре возрастает и в конце эксперимента становится выше исходного содержания дейтерия во льду. Такой результат может свидетельствовать о высокой скорости диффузии изотопов водорода (сравнимой со скоростью сублимации) в кристаллической решетке водного льда в указанном интервале температур от  $-75$  до  $-100$ °C.

Детальный вид реактора установки с криоловушками, представленной на рис. 3, приведен на рис. 4.

В Университете шт. Аризона, США, была создана экспериментальная установка для изучения сублимации водного льда (см. рис. 5), смешанного с тонкозернистым базальтовым реголитом, в марсианских условиях (Mooges и др., 2012). Образец в реакторе располагался на медном держателе диаметром 3.6 см и охлаждался с помощью системы замкнутого цикла STI Cryodyne. Вакуумная камера реактора имела диаметр 9.843 см и высоту 33.655 см. Реактор откачивался с помощью турбомолекулярного насоса (70 л/с) до давления  $10^{-9}$  мбар, при этом давление в вакуумной камере измерялось манометром MKS Baratron Type 627B ( $1-10^{-4}$  мбар), а на входе в турбомолекулярный насос манометром MKS series 943 ( $10^{-9}-10^{-2}$  мбар). Газовый состав в реакторе контролировался квадрупольным масс-спектрометром Stanford Research System (SRS) QMS 100. Температура образца регулировалась с помощью 50 Вт резисторного нагревателя и измерялась кремниевым диодным сенсором с контроллером Lakeshore 330. Объем образца составлял 100 мл. Образец также мог нагреваться светом галогеновой лампы через иллюминатор из сапфирового или кварцевого стекла. Температура на поверхности исследуемых образцов составляла 181–207 К.



**Рис. 3.** Схема сублимационной установки: 1 – терморегулируемая криогенная ловушка, 2 – емкость с исходной водой, 3 – ловушки для сублимированной воды, 4 – обогреваемая вакуумная линия, 5 – вакуумный насос.



**Рис. 4.** Вид реактора с криоловушками (Mortimer и др., 2018).

Образцы для исследований готовились путем перемешивания пыли или реголита с водой. Затем с помощью жидкого азота смесь замораживалась, измельчалась в охлажденной ступке и переносилась в охлажденный реактор. В качестве пыли использовали рутит  $\text{TiO}_2$  (размер частиц 1–2 мкм),  $\text{SiO}_2$  (размер частиц 1–2 мкм), метеорит палласит из Фуканга (размер частиц 1–50 мкм), имитатор реголита марсианского грунта JSC Mars-1 (размер частиц 1–10 или 75–105 мкм). Содержание пыли в образце составляло 1–25 мас. %, типичная скорость сублимации 10 мкм/день.

Недостатком измерения изотопного состава водорода молекул воды в данной установке являлось применение квадрупольного масс-спектрометра QMS 100, который не мог дать необходимую точность при измерении отношения D/H.

Для этого лучше подходят масс-спектрометры изотопных отношений (IRMS). Установка, показанная на рис. 5, была также использована для изучения диффузии водного пара через слой (2.5–50 мм) тонко измельченного базальта (Bryson и др., 2008). Эксперименты проводились при температуре 273 К и давлении 7 мбар в атмосфере  $\text{CO}_2$ . Было показано, что “загрязнение” образцов, содержащих смесь льда и силикатной пыли, может серьезно повлиять на скорость сублимации и изотопный состав выделяемого пара.

#### Экспериментальная установка и методика ГЕОХИ РАН

Проведенные предварительные лабораторные эксперименты показали, что как сама (ре)сублимация, так и связанное с ней изотопное фракционирование водного льда не являются простыми и устойчивыми процессами. Первоначально предполагалось, что изотопное фракционирование водного льда во время сублимации на планетных телах зависит от температуры линейным образом: “холодные” льды имеют тенденцию к более интенсивному фракционированию, чем “теплые”, из-за различий в энергии связи решетки между молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HDO}$  (Van Hook, 1967). Эта разница в энергии приводит к более низким равновесным давлениям сублимации для  $\text{HDO}$ , т.е. к более “тугоплавкой” форме изотопно-тяжелой воды. Отмеченная разница усиливается при более низких температурах, увеличивая относительную “тугоплавкость” льда  $\text{HDO}$  по сравнению с  $\text{H}_2\text{O}$ . Это привело к концепции статической решетки водного льда, в которой не происходит фракционирования до тех пор, пока лед не сублимирует в значительном количестве из-за накопления более изотопно-тяжелой молекулы  $\text{HDO}$  на поверхности (Carr, 1990). Но эксперименты на описанных выше установках показали, что соотношение D/H выделяющегося пара при сублимации изменяется во времени более сложным образом (Brown и др., 2012), лишь в некоторой степени схожим с рэлеевским фракционированием изотопов при выпаривании жидкости (Галимов, 1968):

$$\alpha(T) = \ln[(1-f)R_C/R_V] / \ln(1-f), \quad (14)$$

где  $\alpha(T)$  – коэффициент разделения изотопов, зависящий от температуры  $T$ ,  $f$  – степень выпаривания (численно равная отношению объема испарившегося вещества к исходному объему);  $R_C$  и  $R_V$  – изотопный состав конденсата и пара, соответственно.

Дополнительным аргументом для проведения наших исследований послужили данные экспериментов KOSI (Huebner, 1991), имитирующих сублимацию на кометных телах. Эксперименты KOSI были важны для понимания процессов,



Рис. 5. Схема установки для изучения сублимации льда из марсианского грунта (Mooges и др., 2012).

происходящих на поверхностях комет, и состояли из одиннадцати отдельных экспериментов, проведенных в Институте космического моделирования DLR в Кельне. В совокупности эти эксперименты исследовали множество различных составов комет и соотношений льда и силикатной пыли. Однако есть две области, в которых эти эксперименты необходимо расширить, чтобы изучить долгосрочное изотопное поведение образцов. Во-первых, ни один из экспериментов KOSI не длился дольше, чем 59 ч. Во-вторых, только в двух экспериментах, KOSI-7 и KOSI-11, использовались изотопные трассеры и только в KOSI-11 частично исследовалось обогащение пара HDO (Sears и др., 1999). Даже, несмотря на наличие данных о конечном изотопном составе некоторых оставшихся образцов льда, нет детальных профилей D/H выделяемого пара, чтобы оценить изменение фракционирования со временем.

Проведенная нами работа предназначена восполнить этот пробел, изучив среднесрочную эволюцию изотопного состава сильно «загрязненного» льда, характерного для лунного реголита. Результаты экспериментального исследования сублимации смеси реалистичных образцов пористого и дезагрегированного водного льда с аналогами лунных пород должны охарактеризовать эволюцию изотопного фракционирования между твердым веществом и паром со временем.

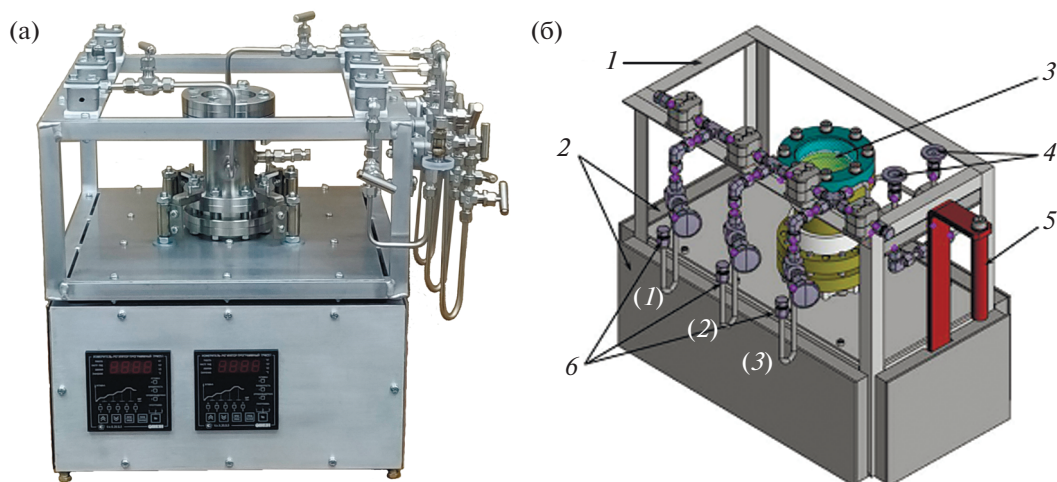
Процесс подготовки (замораживания) образцов в идеале должен исключать попадание влаги из окружающего воздуха. Для этого минеральная композиция помещается в реактор и там десорбируется посредством нагрева до 100°C (в перспек-

тиве до 200°C) при температуре 150°C, выдерживанием в течении часа при этой температуре и откачке внутреннего объема до давления  $5 \times 10^{-2}$  мбар. На данном этапе разработки конструкции установки заданное количество воды вводится в установку с помощью шприца и загружается в ловушку при атмосферном давлении. После чего вода в ловушке замораживается при температуре жидкого азота и производится откачка воздуха. Небольшое количество атмосферной влаги при этом может конденсироваться вместе с пробой. Фактически, эта величина равна объему влаги, которая содержалась в объеме ловушки при определенной влажности. Этот объем пренебрежимо мал по сравнению с объемом исходной загружаемой воды. На начальном этапе данной погрешностью мы пренебрегаем, но в дальнейшем ввод воды предусмотрен через отдельный порт с септой шприцом непосредственно в предварительно десорбированную и вымороженную ловушку.

Экспериментальная установка для изучения связи сублимации водного льда с изотопным фракционированием D/H в вакууме при низких температурах была создана в ГЕОХИ РАН в рамках проекта РНФ 21-17-00120, руководитель академик М.Я. Маров. Общий вид установки показан на рис. 6, функциональная схема приведена на рис. 7.

Установка состоит из реактора, изготовленного из нержавеющей стали, и трех металлических ловушек, охлаждаемых жидким азотом. В ловушку (1) помещается проба исходной воды объемом 1 мл, ловушка (2) служит для периодического отбора водного пара, ловушка (3) служит для сбора воды из реактора, оставшейся после сублимации.

Вся установка прогревается с помощью нагревательной ленты до температуры  $\sim 150^\circ\text{C}$ , чтобы предотвратить сорбцию паров воды на металлических поверхностях соединительных трубок и вентилях. Откачка реактора производится форвакуумным насосом Value VRD 6 (Китай) до давления  $10^{-4}$  мбар. Давление измеряется с помощью манометров вблизи форвакуумного насоса и реактора. Лед, содержащийся в ловушках, размораживается феном и при открытии вентилях, запирающих ловушку, поворотом шести-ходового крана (положение 2) поток гелия направляется в ловушку с пробой, а затем в пиролизатор ТС/ЕА, соединенный с масс-спектрометром изотопных отношений Delta Plus XP (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия). Изотопный масс-спектрометр позволяет измерять изотопный состав водных паров испаряющегося льда и скорость сублимации при заданных физико-химических условиях. Наличие прямого ввода газов в масс-спектрометр в режиме on-line выгодно отличает разработанную нами установку от зарубежных аналогов.



**Рис. 6.** Общий вид экспериментальной установки ГЕОХИ РАН (слева) и ее компоновка (справа): 1 – каркас установки, 2 – защитные тепловые экраны нагревателей, 3 – реактор, 4 – вентили, 5 – сердечник для охлаждения образца, 6 – ловушки для воды (нумерация слева направо: (1), (2), (3)).

В положении 1 шести-ходового крана поток гелия поступает непосредственно в пиролизатор и масс-спектрометр, минуя систему ловушек. В пиролизаторе ТС/ЕА при температуре  $1450^{\circ}\text{C}$  происходит разложение молекул воды на поверхности стеклоуглеродной крошки на водород и кислород, который с углеродом образует соединение  $\text{CO}$ . Далее происходит ионизация газовых молекул в ионном источнике масс-спектрометра и измерение ионных токов. По отношениям  ${}^2\text{H}^+ / {}^1\text{H}^+$  и  $\text{C}^{18}\text{O}^+ / \text{C}^{16}\text{O}^+$  можно вычислить изотопный состав как водорода  $\delta\text{D}$ , так и кислорода  $\delta^{18}\text{O}_{\text{VSMOW}}$  (также относительно международного стандарта воды VSMOW). Типичный вид данных изотопного масс-спектрометра представлен на рис. 8.

Реактор (рис. 7), в котором происходит сублимация льда, состоит из охлаждаемой медной подложки и нагревателя, позволяющего изменять температуру образца от  $-150$  до  $0^{\circ}\text{C}$ . Вверху реактора расположен фланец с прозрачным иллюминатором из кварца, через который с помощью галогенной лампы можно нагревать поверхность исследуемого вещества. Конструкция разработанной установки позволяет воспроизводить процессы сублимации льда (снега) и конденсации водного пара при условиях освещенности, имитирующих различные регионы лунной поверхности. Проведена предварительная серия тестовых измерений изотопного фракционирования молекул  $\text{HDO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  водного пара при (ре)сублимации льда с известным изотопным составом ( $\delta\text{D} = -72.6\text{‰}$ ) при температурах в интервале от  $-20$  до  $-60^{\circ}\text{C}$  для сравнения с существующими литературными данными. (см. табл. 1). Точность измерения  $\delta\text{D}$  воды составляла  $2\text{‰}$ .

В зарубежных экспериментах для измерения  $\delta\text{D}$  воды использовались подобные масс-спектрометры (IRMS) в режиме off-line с близкой точностью измерения  $\delta\text{D}$ , которая зависит от значения  $\delta\text{D}$ .

На следующем этапе предполагается детально изучить процесс сублимации льда в виде инея на минеральных зернах смеси базальта и анортита, моделирующего состав лунного реголита, и сопровождающего этот процесс изотопного фракционирования молекул  $\text{HDO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  водного пара, выделяющегося при нагреве поверхности, с помощью светового источника. При этом к описанной выше операции добавится ряд дополнительных. А именно, сама минеральная композиция будет предварительно загружаться в реактор при атмосферном давлении, после чего реактор закрывается. Затем будут производиться откачка и прогрев всех элементов установки, в том числе и термостатируемого основания – в идеальном случае до  $200^{\circ}\text{C}$  – и выдерживание при высокой температуре для десорбирования всей атмосферной влаги, как с внутренних поверхностей установки, так и из самой минеральной композиции.

Выбор минерального и химического состава смеси частиц (аналога) для исследований определяется наиболее перспективными местами посадки будущих космических миссий Луна-25 и Луна-27 (Луна-Ресурс ПА), представляющими собой пологие участки древней материковой коры вблизи южного полюса Луны. Аналог состоит из смеси двух третей анортозита и одной трети базальтовой лавы (пироксены+оливины) с небольшими добавками  $\text{Si}$ -апатита и ульвошпинели. Когезия, распределение минеральных частиц по размерам, а также геохимические и теплофизические свойства такой смеси являются хорошим

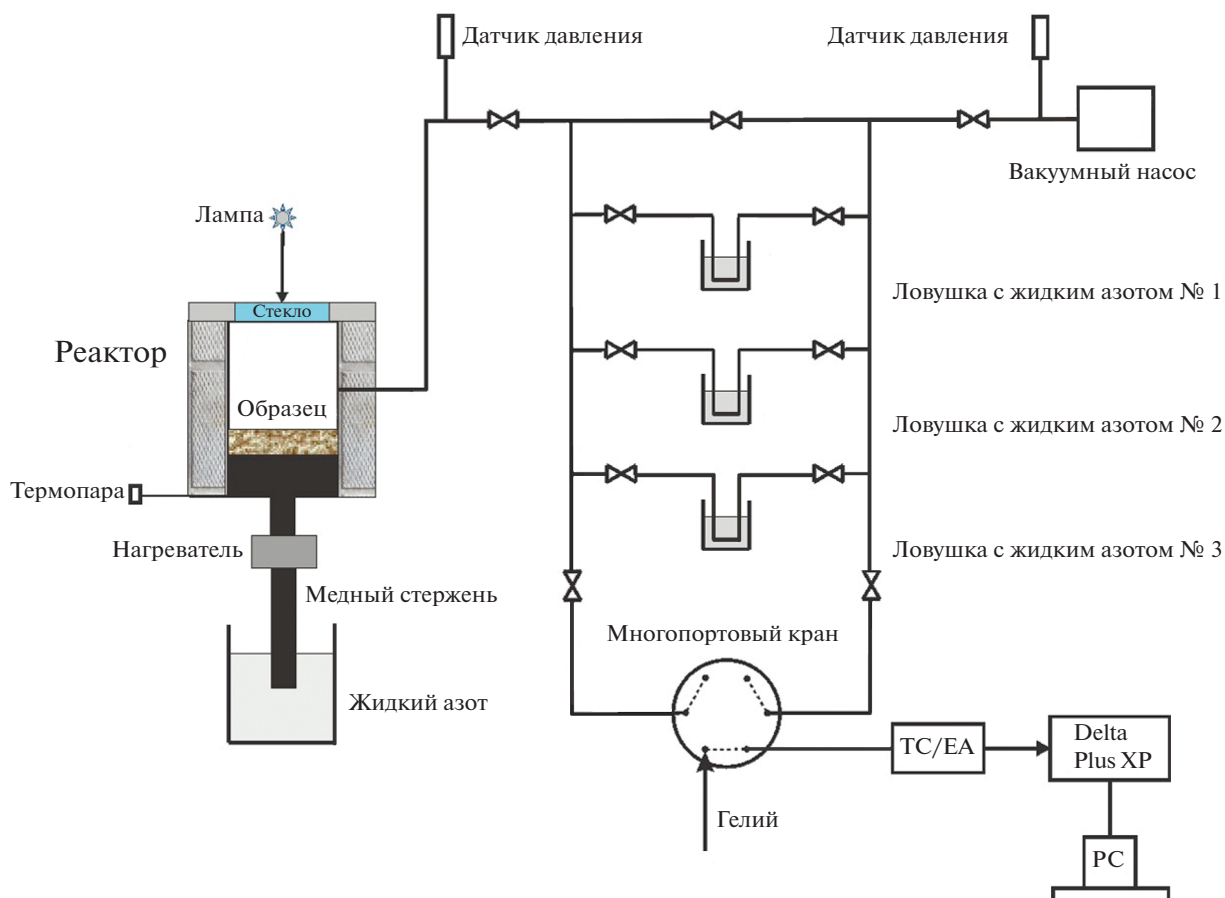


Рис. 7. Функциональная схема экспериментальной установки ГЕОХИ РАН.

приближением состава образцов материковой коры, доставленных аппаратом Луна-20 (Маров и др., 2019). В исследованных в ГЕОХИ РАН образцах преобладала серия пород анортозит-норит-троктолитового состава. Сравнение петрохимических свойств лунного материкового реголита и аналога по основным породообразующим оксидам с места посадки Луна-20 приведено ниже, в табл. 2. Ряд вспомогательных микроэлементов (S, Ni, Co, Zn и др.) содержится в следовых количествах, менее 0.1 мас. % (Барсуков и др., 1979).

В дальнейшем, с учетом результатов первого этапа исследований, намечается получить оценки изотопного кинетического эффекта при фракци-

онировании молекул HDO и H<sub>2</sub>O водного пара,двигающегося по трещинам и порам раздробленных лунных пород, а также при конденсации и сублимации в вакууме. Это позволит понять влияние структуры лунного реголита на процесс (ре)сублимации льда. Одновременно будут проведены численные расчеты по скорости удержания и накопления водного льда у поверхности на частицах лунного реголита в процессах (ре)сублимации и (де)сорбции, ударных процессах и последующего захоронения в поверхностном слое. Эти результаты будут представлены в следующей работе авторов.

Таблица 1. Изотопный состав водного пара-сублимата при разных температурах

Номер серии	Температура, °С	Время сублимации, мин	$\delta D$ , ‰	Скорость сублимации, мкл/мин
1	-20	5	-172.8	0.14
2	-40	60	-161.2	0.009
3	-60	240	-133.8	0.001

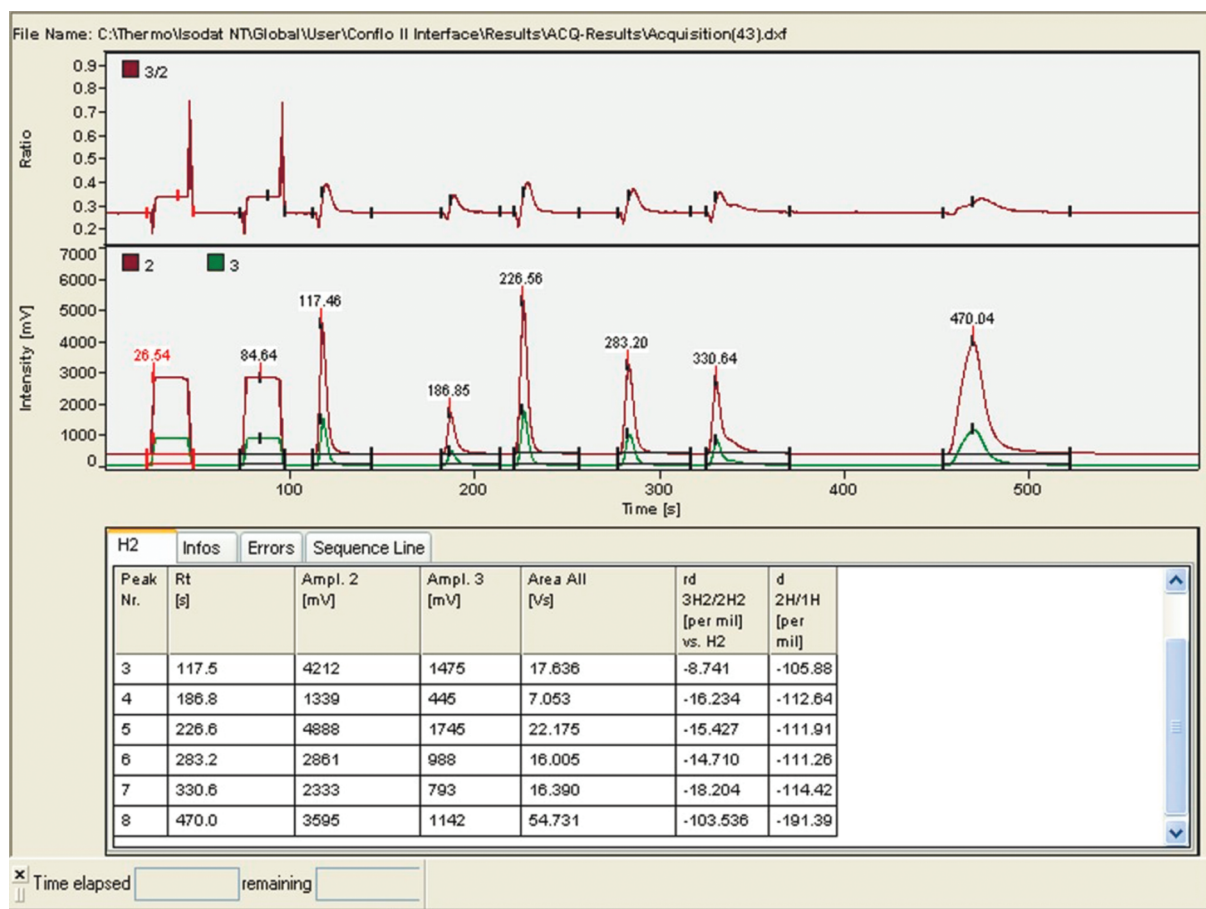


Рис. 8. Скриншот экрана ПК с результатами измерений изотопного состава D/H пара при температуре  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Таблица 2. Химический состав материкового реголита (Луна-20) и аналога (в мас. %)

Образец	Оксид									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	CaO	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MnO
Аналог	45.0	23.0	6.0	9.0	15.0	0.5	0.2	0.3	0.2	0.1
Луна-20	45.7	21.5	7.02	9.75	14.7	0.53	0.36	0.2	0.17	0.13

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение механизмов, ответственных за содержание воды и летучих в лунном реголите, относится к фундаментальным научным проблемам исследований Луны (Dhingra, 2018). Среди них процессы сублимации водного льда при суточном изменении температуры поверхности в условиях глубокого космического вакуума. Среди первоочередных задач – определение связи скорости сублимации водного льда и снега при разных тем-

пературах и связанных с этим особенностей изменения изотопного состава выделяющейся воды.

В ГЕОХИ РАН создана оригинальная экспериментальная установка для изучения сублимации льда при низких температурах и давлениях, имитирующих лунные условия, которая по ряду характеристик превосходит известные зарубежные аналоги. Установка позволяет в режиме реального времени измерять скорость сублимации водного льда и сопровождающее этот процесс изменение изотопного состава выделяемого па-

ра/сублимата. Наличие прозрачного иллюминатора дает возможность имитировать нагрев лунной поверхности солнечным светом и изучать конденсацию молекул воды на затемненных поверхностях. Созданная установка является многофункциональной, что позволит получать уникальные данные о сублимации водного льда, газогидратов и CO<sub>2</sub>, сорбции и десорбции газов при различных температурах и давлениях. Начато проведение тестовых экспериментов на образцах смеси пород – аналогов лунного реголита.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 21–17–00120).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Барсуков В.Л., Дмитриев Л.В., Гаранин А.В. Основные черты геохимии лунных пород // Грунт из материкового района Луны. М.: Наука, 1979. 708 с.
- Виноградов А.П., Лаврухина А.К., Горин В.Д., Устинова Г.К. Космогенные <sup>26</sup>Al и <sup>22</sup>Na в лунном реголите, доставленном “Луной-16” // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. № 2. С. 437–440.
- Виноградов А.П. Кратко о Луне // Вестник МГУ. 1973. Вып. 4. С. 3–11.
- Галимов Э.М. Геохимия стабильных изотопов углерода. М.: Наука, 1968. 324 с.
- Маров М.Я., Ипатов С.И. Формирование Земли и Луны: влияние малых тел // Геохимия. 2021. Т. 66. № 11. С. 964–971.
- Маров М.Я., Воропаев С.А., Ипатов С.И., Бадюков Д.Д., Слюта Е.Н., Стенников А.В., Федулов В.С., Душенко Н.В., Сорокин Е.М., Кропород Е.В. Формирование Луны и ранняя эволюция Земли. М.: Изд. URSS, 2019. 314 с.
- Маров М.Я., Колесниченко А.В., Скоров Ю.В. Численное моделирование газопылевого потока в приповерхностном слое кометной атмосферы // Астрон. вестн. 1995. Т. 29. № 3. С. 243–252. (Sol. Syst. Res. V. 29. № 3. P. 167–172.)
- Alexander C.M.O.D., McKeegan K.D., Altwegg K. Water reservoirs in small planetary bodies: meteorites, asteroids, and comets // Space Sci. Rev. 2018. V. 214. id. 36.
- Berezhnov A.A., Kozlova E.A., Sinitsyn M.P., Shangaraev A.A., Shevchenko V.V. Origin and stability of lunar polar volatiles // Adv. Space Res. 2012. V. 50. № 12. P. 1638–1646.
- Brown Robert H., Lauretta Dante S., Schmidt Britney, Moores John. Experimental and theoretical simulations of ice sublimation with implications for the chemical, isotopic, and physical evolution of icy objects // Planet. and Space Sci. 2012. V. 60. № 1. P. 166–180.
- Bryson Kathryn L., Chevrier Vincent, Sears Derek W.G., Ulrich Richard. Stability of ice on Mars and the water vapor diurnal cycle: Experimental study of the sublimation of ice through a fine-grained basaltic regolith // Icarus. 2008. V. 196. P. 446–458.
- Carr M. D/H on Mars: Effects of flood, volcanism, impacts and polar processes // Icarus. 1990. V. 87. P. 210–227.
- Colaprete A., Schultz P., Heldmann J., Shirley M., Wooden D. Detection of water in the LCROSS ejecta plume // Science. 2010. V. 330. P. 463–468.
- Colaprete A., Elphic R.C., Heldmann J., Ennico K. An overview of the Lunar Crater Observation and Sensing Satellite (LCROSS) // Space Sci. Rev. 2012. V. 167. № 1–4. P. 3–22.
- Crotts A. Water on the Moon. II. Origins & resources // Astron. Rev. 2012. V. 7. № 1. P. 36–47.
- Dartois E., Thi W.F., Geballe T.R., Deboffle D., d’Hendecourt L., van Dishoeck E. Revisiting the solid HDO/H<sub>2</sub>O abundances // Astron. and Astrophys. 2003. V. 399. P. 1009–1020.
- Davidsson Björn J.R., Hosseini Sona. Implications of surface roughness in models of water desorption on the Moon // Mon. Notic. Roy. Astron. Soc. 2021. V. 506. № 3. P. 3421–3429.
- De Wit J.C., Van der Straaten C.M., Mook W.G. Determination of the absolute isotopic ratio of V-SMOW and SLAP // Geostand. Geoanal. Res. 1980. V. 4. P. 33–36.
- Dhingra D. The new Moon: Major advances in lunar science enabled by compositional remote sensing from recent missions // Geosciences. 2018. V. 8. № 12. P. 498.
- Feldman W.C., Maurice S., Binder A.B., Barraclough L. Fluxes of fast and epithermal neutrons from Lunar Prospector: Evidence for water ice at the lunar poles // Science. 1998. V. 281. P. 1496–1500.
- Jouzel J., Merlivat L. Deuterium and oxygen 18 in precipitation: modeling of the isotopic effects during snow formation // J. Geophys. Res.: Atmospheres. 1984. V. 89. № D7. P. 11749–11757.
- Geiss J., Gloeckler G. Abundances of deuterium and helium-3 in the proto-solar cloud // Space Sci. Rev. 1998. V. 84. P. 239–250.
- Huebner W.F. The KOSI experiments // Geophys. Res. Lett. 1991. V. 18. № 2. P. 243–244.
- Eberhardt P., Reber M., Krankowsky D., Hodges R.R. The D/H and O18/O16 ratios in water from comet P/Halley // Astron. and Astrophys. 1995. V. 302. P. 301–316.
- Lamb K., Pieters C., Feldmann D. Laboratory measurements of HDO/H<sub>2</sub>O isotopic fractionation during ice deposition in simulated cirrus clouds // Proc. Nat. Acad. Sci. 2017. V. 114. P. 5612–5617.
- Lécuyer Christophe, Royer Aurélien, Fourel François, Seris Magali, Simon Laurent, Robert François. D/H fractionation during the sublimation of water ice // Icarus. 2017. V. 285. P. 1–7.
- Merlivat L., Nief G. Fractionnement isotopique lors des changements d’état solide-vapeur et liquide-vapeur de l’eau à des températures inférieures à °C // Tellus. 1967. V. 19. P. 122–127.
- Merlivat L. Molecular diffusivities of H<sub>2</sub><sup>16</sup>O, HD<sup>16</sup>O, and H<sub>2</sub><sup>18</sup>O in gases // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 7. P. 2884–2871.
- Mitrofanov I.G., Sanin A.B., Boynton W.V., Chin G., Garvin J., Golovin D.D., Evans L.G., Harshman K., Kozurev A.S., Litvak M., and 23 co-authors. Hydrogen mapping of the lunar south pole using the LRO Neutron Detector Experiment LEND // Science. 2010. V. 330. № 6003. P. 483–486.

- Moores John E., Brown Robert H., Lauretta Dante S., Smith Peter H.* Experimental and theoretical simulation of sublimating dusty water ice with implications for D/H ratios of water ice on comets and Mars // *Planet. Sci.* 2012. V. 1. № 2. P. 1–30.
- Mortimer James, Lecuyer Christophe, Fourel François, Carpenter James.* D/H fractionation during sublimation of water ice at low temperatures into a vacuum // *Planet. and Space Sci.* 2018. V. 158. P. 25–33.
- Pieters C.M., Kremer C.H., Mustard J.F., Crawford J.H.* Character and spatial distribution of OH/H<sub>2</sub>O on the surface of the Moon seen by M3 on Chandrayaan-1 // *Science.* 2009. V. 326. P. 568–572.
- Sanin A.B., Mitrofanov I.G., Litvak M.L., Petrukovich A.L.* Hydrogen distribution in the lunar polar regions // *Icarus.* 2017. V. 283. P. 20–30.
- Sears D.W.G., Kochan H.W., Huebner W.F.* Laboratory simulation of the physical processes occurring on and near the surfaces of comet nuclei // *Meteoritics and Planet. Sci.* 1999. V. 34. № 4. P. 497–525.
- Skorov Yu.V., Marov M.Ya.* Models of gas flow in porous cometary gas nucleus // *Proc. IAU Colloq. № 168.* P. 21–29 1998. Nanjing, China.
- Van Hook W.A.* Vapor pressures of the isotopic waters and ices // *J. Phys. Chem.* 1967. V. 72. P. 1234–1244.