

# Эффект скачковой диффузии изотопов гелия из образцов лунного грунта

© Г.С. Ануфриев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: anufriev.massl@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 29 декабря 2009 г.  
В окончательной редакции 29 марта 2010 г.)

Подробно исследован эффект диффузии изотопов гелия из образца лунного грунта (навеска 3.3 мг, фракция крупности  $< 74 \mu\text{m}$ , глубина отбора пробы 118 см в колонке длиной 1.6 м грунта, доставленного автоматической станцией Луна-24). Исследования проводились методом ступенчатого нагрева в диапазоне температур 300–1000°C и масс-спектрометрического изотопного анализа гелия, выделенного на каждой температурной ступени. Показано, что диффузия не подчиняется закономерностям Фика, что связано с большим числом радиационных нарушений в кристаллах минералов лунного грунта, а описывается формализмом, принятым для скачковой диффузии. Получено, что энергия активации диффузии для обоих изотопов гелия ( $^4\text{He}$  и  $^3\text{He}$ ) одинакова и равна 0.5 eV, а частотный фактор равен соответственно 0.51 и  $0.59 \text{ s}^{-1}$ . Случайные ошибки  $\sigma$  определения этих параметров примерно равны 5%. Доставленный лунный грунт во время земного хранения теряет гелий. Один грамм исследованного лунного материала в начале хранения при комнатной температуре ежесекундно теряет около  $3 \cdot 10^9$  атомов гелия. Обнаружен сильный изотопный эффект скачковой диффузии гелия: легкий изотоп  $^3\text{He}$  теряется в существенно большей мере. Чтобы устранить потери гелия, сопровождаемые фракционированием изотопов, доставляемый лунный грунт необходимо хранить при низкой температуре.

Исследования выполнены в рамках проекта ОФН IV.15 РАН.

## 1. Введение

Солнечный ветер — солнечная плазма, излучаемая Солнцем, достигает поверхности планет и их спутников, если они не защищены собственным магнитным полем. На Луне отсутствует магнитное поле, поэтому ионы солнечного ветра участвуют в процессе имплантации и вместе с космическими лучами создают многочисленные радиационные нарушения в лунных породах. Причем эти нарушения накапливаются в течение многих миллионов лет [1]. В [2] было отмечено, что в минералах с радиационными повреждениями диффузия инертных газов не подчиняется законам Фика. Впоследствии было показано [3] существование радиационно-стимулированной (скачковой) диффузии, параметры которой существенно отличаются от параметров равновесных законов Фика. Так как диффузия атомов в твердых телах — одно из фундаментальных явлений, на понимании которого базируется описание различных атомных процессов в кристаллах, а также многие технологические операции (ядерная энергетика, порошковая металлургия, полупроводники, наноматериалы и др.), это явление требует углубленного изучения с точки зрения скачкового механизма диффузии.

При изучении процесса выделения инертных газов из природных минералов [4] было обнаружено, что невыполнение диффузионных закономерностей Фика объясняется тем, что кристаллическая структура природных кристаллов далека от идеальной, так как содержит радиационные нарушения (в результате пасада примес-

ных урана и тория), и для покидания минерала атому инертного газа достаточно сделать несколько скачков. Это факт скачковой (малоскачковой) диффузии был исследован в основном на примере аргона [2,4].

Впоследствии скачковый механизм диффузии (вакансий) наблюдался в смешанных щелочно-галогидных кристаллах [5]. В других случаях исследований диффузии скачковый механизм не находил подтверждения [6]. В последнее время исследования закономерностей диффузии в системах гелий–твердое тело проводятся достаточно широко и могут быть полезны при изучении процесса динамической диффузии [7] гелия в различные типы твердых тел, при исследовании зернограничной диффузии [8], а также при конструировании и выборе материалов для ядерной энергетики [9,10].

В исследованиях диффузионных процессов лунный грунт интересен также тем, что он в течение длительного времени (миллионы лет) облучается солнечным ветром [1], ионы которого имеют энергию  $\sim 1 \text{ keV}$  на нуклон, солнечными космическими лучами с энергией  $\sim 10 \text{ MeV}$  на нуклон и галактическими космическими лучами с широким спектром энергий с максимумом в районе  $\sim 10 \text{ GeV}$ . Причем самая энергетичная часть космического излучения многократно превышает энергию ускоренных ионов, достижимую при помощи современных ускорителей. Основной состав упомянутых типов излучения — это ядра водорода. Гелий по распространенности находится на втором месте [11]. Гелий солнечного ветра сильно отличается по изотопному составу от земного гелия, так как содержит на много

порядков больше легкого изотопа  ${}^3\text{He}$ . Это позволяет при исследовании процесса имплантации солнечных корпускул в лунные породы исследовать закономерности имплантации химически нейтрального солнечного гелия и таким образом абстрагироваться от химизма, сопровождающего процесс имплантации, а также не учитывать контаминацию солнечного гелия земным гелием. На орбите Земли поток самого распространенного корпускулярного излучения — солнечного ветра — составляет очень большую величину  $\sim 2 \cdot 10^8 \text{ 1/cm}^2 \cdot \text{s}$ . Поэтому априори можно ожидать, что атомный механизм процесса диффузии будет определяться наличием большого количества радиационных нарушений, а присутствие в лунном грунте набора минералов с различными кристаллическими решетками будет играть подчиненную роль. Иными словами, лунный грунт поведет себя по отношению к диффундирующим атомам гелия как квазиоднородное твердое тело. С другой стороны, появляется возможность исследовать одновременно диффузию атомов двух изотопов гелия, различающихся примерно на 30% по массе (и в  $\sim 10^4$  раз по обилию в лунном грунте), что позволяет надеяться на обнаружение изотопного эффекта в явлении диффузии. Такие исследования по данным автора ранее также не проводились.

## 2. Материалы и методики

При исследовании образцов лунного грунта с большим сдвигом во времени ( $\sim 24$  года) были обнаружены [12] большие диффузионные потери гелия и фракционирование изотопов (уменьшение со временем изотопного отношения  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ ), происшедшие в земных условиях за время хранения образцов при комнатной температуре. Эти результаты, усредненные по количеству исследованных образцов, приведены в таблице.

Учитывая многолетнее интенсивное облучение лунного грунта *in situ*, можно предположить, что диффузионные потери гелия в земных условиях при относительно низкой температуре примерно  $+20^\circ\text{C}$  есть результат наличия многочисленных радиационных повреждений в кристаллических решетках минералов, образующих лунный грунт. В соответствии с исследованиями [2,4] это позволяет применить для описания процесса потерь механизм, согласно которому атомы газа покидают минерал не в соответствии с классическими законами

Усредненные по количеству измерений\* результаты изотопных исследований образцов лунного грунта

Изотопы гелия	${}^3\text{He} \cdot 10^6$ $\text{cm}^3/\text{g}$		${}^4\text{He} \cdot 10^2$ $\text{cm}^3/\text{g}$		$({}^3\text{He}/{}^4\text{He}) \cdot 10^4$	
	1982	2006	1982	2006	1982	2006
Годы	1982	2006	1982	2006	1982	2006
Результаты измерений	36.3	9.59	10.50	3.14	3.46	2.99

\* В 1982 г. исследовано четыре образца, в 2006 г. — пять образцов.

диффузии [13,14], а в соответствии с закономерностью скачковой диффузии [4].

Для получения количественной оценки параметров этой разновидности диффузии использован ступенчатый нагрев образца лунного грунта (навеска 3.3 mg), фракция  $< 74 \mu\text{m}$ .

Процедура предполагает нагрев образца в вакууме. Метод ступенчатого нагрева успешно применяется в разноплановых изотопных исследованиях, например [15]. В нашем случае нагрев производился в диапазоне  $300\text{--}1000^\circ\text{C}$  через  $100^\circ\text{C}$  с выдержкой постоянной температуры на каждой ступени в течение 0.5 h. Процесс выделения изотопов гелия He во времени  $t$  можно описать выражением [4]

$$\frac{d\text{He}}{dt} = -\nu\text{He}, \quad (1)$$

где частота „скачков“  $\nu$  зависит от энергии активации  $E$  и температуры  $T$

$$\nu = \nu_0 \exp\{-E/kT\}, \quad (2)$$

$k$  — постоянная Больцмана.

Решая уравнение (1), получим

$$\text{He}_i = \text{He}_0 \exp(-\nu t), \quad (3)$$

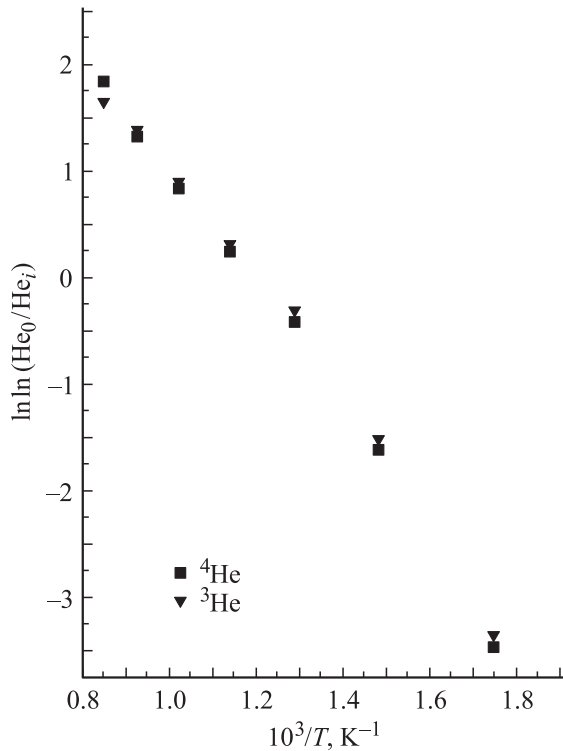
где  $\text{He}_0$  — исходная концентрация какого-либо изотопа гелия в образце,  $\text{He}_i$  — оставшийся в образце гелий спустя интервал времени  $t$ .

## 3. Результаты исследований и обсуждение

Полученные выражения позволяют определить основные параметры скачковой диффузии обоих стабильных изотопов гелия: энергии активации и частотные факторы. Подставив выражение (2) в (3) и прологарифмировав результат 2 раза, получим в координатах  $\ln \ln$  и  $T^{-1}$  уравнение наклонной прямой линии

$$\ln \ln(\text{He}_0/\text{He}_i) = \ln(\nu_0 t) - E/kT, \quad (4)$$

которое позволяет по экспериментальным данным ступенчатого отжига лунного образца (рис. 1) получить величины параметров диффузии. При этом использовались данные для  ${}^4\text{He}$ . Найдено:  $E = 0.5 \text{ eV}$  и частотный фактор  $\nu_{04} = 0.51 \text{ s}^{-1}$ . Заметим, что величина  $t = 0.5 \text{ h}$ , используемая в (4), постоянна и задана режимом температурных ступеней в нашем эксперименте. Расчетная наклонная линия на рис. 1 хорошо согласуется с экспериментальными точками. Абсолютная величина коэффициента корреляции равна 0.995. Вычисление параметров диффузии сделано на основании данных о кинетике выделения изотопа  ${}^4\text{He}$ , а не  ${}^3\text{He}$ , так как ошибки измерения концентрации основного изотопа  ${}^4\text{He}$  существенно меньше. График по данным для изотопа  ${}^3\text{He}$  аналогичен



**Рис. 1.** Зависимость изменения концентрации изотопов гелия от величины обратной температуры образца при его ступенчатом нагреве в вакууме. Остаточное давление в масс-анализаторе масс-спектрометра  $\sim 10^{-8}$  Торр.

и практически неотличим от такового для  $^4\text{He}$  (рис. 1). Поэтому энергия активации для этого изотопа в пределах экспериментальных ошибок ( $\sigma < 5\%$ ) равна энергии активации изотопа  $^4\text{He}$ , т.е.  $E = 0.5$  eV. Частотный фактор для  $^3\text{He}$  можно определить исходя из модели разделения компонентов бинарной смеси согласно [16] с использованием экспериментальных данных о фракционировании изотопов. Возможно также применение теоретической модели, согласно которой отношение частотных факторов для диффундирующих изотопов [14] обратно пропорционально корню квадратному из отношения масс изотопов. Оба подхода к определению частотного фактора для изотопа  $^3\text{He}$  поддерживают друг друга, так как приводят к одинаковому результату. Частотный фактор легкого изотопа гелия  $^3\text{He}$  равен  $\nu_{03} = 0.59 \text{ s}^{-1}$ , т.е. заметно отличается от частотного фактора для тяжелого изотопа  $^4\text{He}$   $\nu_{04} = 0.51 \text{ s}^{-1}$ .

Полученные параметры процесса диффузии позволяют рассчитать величину потерь гелия лунным грунтом в зависимости от температуры и срока хранения лунного грунта  $t$

$$\text{He}_0 = \text{He}_i \exp[\nu_0 t \exp(-E/kT_i)]. \quad (5)$$

Здесь  $T_i$  — температура хранения образца, остальные обозначения прежние. Нормированные графики изменения коэффициента сохранности  $\text{He}_i/\text{He}_0$  в логарифмическом масштабе для комнатной температуры  $+20^\circ\text{C}$

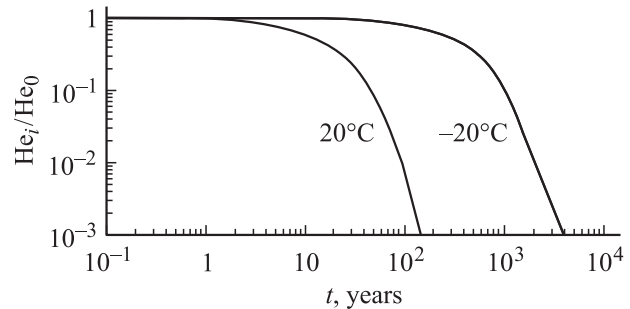
и рекомендуемой температуры хранения грунта  $-20^\circ\text{C}$  приведены на рис. 2.

Расчет показывает, что с 1982 по 2006 г., т.е. за 24 года, потери гелия при температуре хранения грунта  $+20^\circ\text{C}$  составили заметную величину:  $\text{He}_i/\text{He}_0 = 2.6$ , что согласуется с экспериментальными данными, приведенными в таблице. Концентрация  $^4\text{He}$  в образцах за 30 лет хранения с момента доставки в 1976 г. лунного грунта уменьшилась в 3.5 раза. Сохранность гелия можно значительно повысить (рис. 2), снизив несколько температуру хранения образцов до  $-20^\circ\text{C}$ .

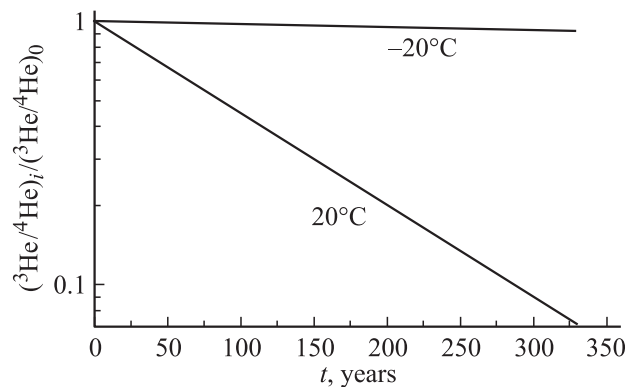
Из уравнения (4) можно получить выражение, описывающее поведение изотопного отношения гелия в зависимости от температуры  $T$  образца и срока  $t$  его хранения при данной температуре,

$$(^3\text{He}/^4\text{He})_i : (^3\text{He}/^4\text{He})_0 = \exp(-\Delta\nu t \exp(-E/kT)), \quad (6)$$

где индексы  $i$  и  $0$  обозначают текущее и стартовое значения изотопного отношения,  $\Delta\nu = \nu_{03} - \nu_{04} = 0.08$  — разность частотных факторов изотопов гелия. Графики изменения изотопных отношений, характеризующие процесс фракционирования изотопов гелия для двух температур,  $+20$  и  $-20^\circ\text{C}$ , приведены на рис. 3 в полупрологарифмических координатах. Они показывают наличие



**Рис. 2.** Графики, иллюстрирующие сохранность изотопа  $^4\text{He}$  в образцах лунного грунта во времени в зависимости от температуры. Для изотопа  $^3\text{He}$  аналогичные графики имеют такой же вид.



**Рис. 3.** Изменение фракционирования изотопов гелия в образце лунного грунта во времени при различных температурах.

преимущественных потерь легкого изотопа  $^3\text{He}$  с течением времени, причем небольшое снижение температуры хранения образцов от комнатной  $+20$  до  $-20^\circ\text{C}$  очень существенно уменьшает темп фракционирования.

Использованная методика наряду с сильными сторонами — получение несложных аналитических выражений для исследования основных зависимостей скачковой диффузии одновременно двух изотопов — имеет также недостаток, заключающийся в некоторой произвольности выбора величины длительности (во времени) температурных ступеней при ступенчатой нагреве образцов. Была выбрана типичная для изотопных исследований длительность  $0.5\text{ h}$  главным образом потому, что результаты расчета по выражениям (5) и (6) с использованием этого временного интервала удовлетворительно совпадают с экспериментальными данными, представленными в таблице. Некоторое превышение экспериментальных данных над расчетными может быть связано с непостоянством температуры при длительном хранении и с ее отклонением в среднем от температуры  $+20^\circ\text{C}$ , принятой в расчетах.

#### 4. Заключение

Впервые обнаружен эффект быстрой диффузии макроколичеств изотопов гелия из лунного грунта в условиях земного хранения. В частности, как следует из (5), один грамм исследованного лунного материала при комнатной температуре  $+20^\circ\text{C}$  в начале хранения может терять каждую секунду около  $3 \cdot 10^9$  атомов гелия. При этом процесс потерь гелия сопровождается процессом фракционирования изотопов. При комнатной температуре потери гелия в соответствии с той же формулой (5) происходят с характерным временем  $\sim 15$  лет, по истечении которого концентрация гелия падает в 2 раза. Изотопное отношение при этом уменьшается только на  $\sim 9\%$ . Важно отметить, что изотопы гелия как результат имплантации солнечного ветра внедряются только в тонкий приповерхностный слой лунного грунта ( $< 0.5\ \mu\text{m}$ ) [17] и количество изотопов резко спадает по направлению к центру частиц грунта. Таким образом, наблюдаемая диффузия гелия из лунных частиц не поддерживается имеющимся градиентом его объемной концентрации. Следует отметить, что диффузия гелия, вероятнее всего, происходила одновременно с диффузией вакансий. Известно, что нагрев образца до  $1000^\circ\text{C}$  ведет к отжигу радиационных треков [18]. Проведенное исследование посвящено малоизученному явлению скачковой диффузии на примере образца лунного грунта. Полученные результаты полезны как дополнительная характеристика процесса диффузии в часто используемых в современных технологиях и методах анализа системах гелий—твердое тело. Прикладное значение полученных результатов может состоять также в том, что в ряде случаев ранее проведенные оценки содержания солнечного гелия в лунном реголите *in situ* на основа-

нии лабораторных измерений, не учитывающих потери, должны быть увеличены. Кроме того, можно предположить, что и другие летучие компоненты при земном хранении лунного грунта (при комнатной температуре) теряются также значительно (легкие особенно). Это обстоятельство необходимо учитывать также при количественной оценке изотопных составов непосредственно в солнечном излучении. Отсюда следует, что при новых поставках лунного грунта, чтобы предотвратить потери летучих компонентов, грунт необходимо хранить при низкой температуре.

#### Список литературы

- [1] Дж.Дж. Вассербург, Д.А. Папанастасиу, М.Т. Мак Каллок, Р.Ф. Димок, Д.Дж. Де Паоло, А.А. Чодос, А.Л. Олби. В кн.: Лунный грунт из Моря Кризисов. Наука, М. (1980). С. 219.
- [2] Э.К. Герлинг. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. Изд-во АН СССР, Л. (1961). 168 с.
- [3] В.А. Степанов. ЖТФ **68**, 8, 67 (1998).
- [4] И.М. Морозова, Г.Ш. Ашкиназде. Миграция атомов редких газов в минералах. Наука, Л. (1971). 184 с.
- [5] Л.Г. Горбич, А.Н. Вараксин. ФТТ **41**, 3, 431 (1999).
- [6] В.Г. Чудинов. ЖТФ **70**, 7, 133 (2000).
- [7] О.В. Клявин, Б.А. Мамырин, Л.В. Хабарин, Ю.М. Чернов. ФТТ **47**, 5, 837 (2005).
- [8] А.Р. Жиганов, А.Я. Купряжкин. ЖТФ **75**, 8, 63 (2005).
- [9] В.П. Чакин, С.В. Белозеров, О.А. Посевин. ФММ **104**, 3, 270 (2007).
- [10] М.А. Коваленко, А.Я. Купряжкин, В.В. Иванов. ЖТФ **80**, 1, 138 (2010).
- [11] В.С. Мурзин. Введение в физику космических лучей. Изд-во МГУ, М. (1988). 319 с.
- [12] Г.С. Ануфриев, Э.М. Галимов. ДАН **420**, 6, 805 (2008).
- [13] Я.И. Френкель. Введение в теорию металлов. Наука, М. (1950). 358 с.
- [14] Дж. Маннинг. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. Мир, М. (1971). 280 с.
- [15] Г.С. Ануфриев, Б.С. Болтенков. ДАН **404**, 6, 802 (2005).
- [16] А.И. Бродский. Химия изотопов. Изд-во АН СССР, М. (1957). 596 с.
- [17] P. Eberhardt, J. Geiss, H. Graf, N. Grögler, U. Krähenbühl, H. Schwaller, J. Schwarzmüller, A. Stettler. In: Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf. Houston (1970). V. 2. P. 1037.
- [18] K. Gallagher, R. Brown, C. Johnson. Ann. Earth Planet Sci. **26**, 1, 519 (1998).