

15

Установка для исследования фракционирования изотопов D/H при сублимации воды в вакууме при низких температурах

© А.П. Кривенко, В.С. Севастьянов, С.А. Воропаев

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
E-mail: krivenko.ap@yandex.ru

Поступило в Редакцию 8 октября 2025 г.

В окончательной редакции 5 февраля 2026 г.

Принято к публикации 16 апреля 2026 г.

Представлена установка для исследования фракционирования изотопов водорода D/H при сублимации льда воды в условиях, существующих на поверхности Луны. Проведено исследование влияния объема исходной воды на параметры аналитического сигнала масс-спектрометрического комплекса. Проведена оценка потерь и изменения изотопного состава паров воды при движении пробы от реактора экспериментальной установки до масс-спектрометрического комплекса. Определены оптимальные параметры накопления паров при проведении сублимации водного льда. Верифицирована методика проведения эксперимента.

Ключевые слова: стабильные изотопы, фракционирование, сублимация, масс-спектрометрия, вода, лед, минералы, реголит, Луна.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.14.63305.20520

Присутствие воды на Луне впервые подтвердил космический аппарат Lunar Prospector, зафиксировавший нейтронным детектором в полярных областях наличие водорода, который можно рассматривать как компонент воды [1]. Фазовое состояние воды пока не определено: возможна как химически связанная вода в виде гидроксильных групп –OH(D), так и водный лед в смеси с лунным реголитом. Но накопление льда на поверхности Луны должно сопровождаться (ре)сублимацией с разделением стабильных изотопов D/H. Кроме того, сама вода может быть из разных источников (эндогенная, экзогенная, имплантированная), и поэтому понимание особенностей фракционирования изотопов водорода и кислорода воды в условиях, существующих на поверхности Луны, поможет ответить на вопрос о ее происхождении. При этом изотопный состав воды является ключевым критерием для жизнеобеспечения планируемых лунных миссий.

В мировой практике для проведения исследований фракционирования изотопов используют закрытые системы, в которых создаются пониженное давление и температура, близкие к условиям на поверхности Луны. Так, во Франции использовали стеклянный резервуар, к которому посредством вакуумных шлифов прикрепляли предварительно взвешенные емкости с исходной водой и ловушками для сублимата и для остатка, а также емкость, в которую непосредственно высаживалась исходная вода и где впоследствии при заданном давлении и температуре происходила сублимация. Характерный объем используемой воды составлял 0.5 ml. Недостатком данной системы является необходимость использовать высокоточные аналитические весы для небольшого объема сублимата или остатка. При этом сублимация чистого монокристаллического льда воды происходила с

поверхности стеклянного сосуда, что в условиях лунной поверхности неправдоподобно [2,3].

В другом эксперименте, где учитывались примеси, форма и размер льдинок воды, использовался соединенный с масс-спектрометром и охлаждаемый гелием в закрытом цикле криостат, на который устанавливался держатель для образцов в виде цилиндра диаметром 3.6 см и глубиной 20 см [4]. Слой образца составлял 10 см. Вакуум в системе поддерживался за счет турбомолекулярного вакуумного насоса масс-спектрометра. Подведение тепла осуществлялось через кварцевое стекло за счет теплового потока от галогеновой лампы (50 W), расположенной сверху рабочей камеры. На поверхности камеры поддерживалась температура -73°C с небольшими колебаниями, а у основания поддерживалась температура -123°C . На данной установке исследовалось фракционирование изотопов водорода в течение длительной сублимации льда воды мелкой (0.1–1 mm) и крупной (1–10 mm) фракции, обогащенной и не обогащенной дейтерием, а также льда, смешанного с пылью. При этом отмечалось, что сублимация льда воды с пылью значительно отличалась от сублимации чистого льда воды из-за изотопных эффектов.

Следует выделить эксперимент, который организован на экспериментальной установке, описанной выше, но по другой методике [5]. Характерной особенностью этого эксперимента был способ смешивания водного льда с минеральным порошком в среде жидкого азота. Эта же среда использовалась при транспортировке и загрузке реактора, позже жидкий азот удалялся из реактора. В качестве минерального порошка использовали оксиды титана, кремния и „грунты-аналоги“ с размером частиц 1–50 μm , а объем исходной воды равнялся 50 ml.

Вакуум поддерживался турбомолекулярным насосом масс-спектрометра, температура основания поддерживалась равной -123°C . При этом авторы отмечали, что для пористого образца температура основания должна быть примерно от -213 до -153°C , чтобы поддерживать температуру поверхности на уровне от -73 до -63°C , что вызывало неточности измерений.

Примечательно, что приведенные экспериментальные работы либо направлены на исследование сублимации паров воды с поверхности чистого льда, либо рассматривают сублимацию паров воды только в смеси с минеральным порошком различной композиции. Однако применительно к взвешенным объектам при наличии минеральной композиции можно рассмотреть не только сублимацию паров воды через некоторый слой минерального порошка, который покрывает этот лед или с ним смешан, но и сублимацию инея с поверхности открыто уложенных минеральных зерен.

Эксперименты с сублимацией льда воды с поверхности различных минералов широко не проводились, имеются лишь теоретические исследования, в которых моделировалась подобная ситуация [6]. Модели показали, что при наличии неровностей возможно накопление паров воды в затененных областях, а также движение границы естественной ловушки в след за тенью в течение лунного дня. При этом исследований в реальных условиях не проводилось.

Для преодоления описанных выше трудностей в ГЕОХИ РАН создана установка для изучения изотопного фракционирования D/H в вакууме при сублимации водяного льда в условиях низкой температуры и давления, которая позволяет проводить все необходимые типы экспериментов (рис. 1) [7].



Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки ГЕОХИ РАН.

Основой установки является криовакуумная камера, в которой размещено термостатируемое основание. Температура основания может варьироваться от -150 до 200°C . Все поверхности (кроме термостатируемого основания) прогреваются до 200°C . Особенностью данной установки является прямой ввод сублимированной в ловушке воды в масс-спектрометр изотопных отношений Delta Plus XP (Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS), Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия) через пиролизическую приставку TC/EA (Thermo Fisher Scientific, Бремен, Германия) — TC/EA-IRMS, что позволяет избежать контаминации и побочных изотопных эффектов при проведении анализа.

В пиролизической приставке TC/EA при температуре 1450°C происходит разложение молекул воды на поверхности стеклоглеродной крошки на водород и кислород, который с углеродом образует соединение CO. Далее происходит ионизация газовых молекул в ионном источнике масс-спектрометра и измеряются ионные токи. По отношениям $2\text{H}^+/\text{H}^+$ и $\text{C}^{18}\text{O}^+/\text{C}^{16}\text{O}^+$ вычисляются изотопный состав водорода образца $\delta^2\text{H}_{\text{sample}}$ и кислорода $\delta^{18}\text{O}_{\text{sample}}$ относительно международного стандарта воды VSMOW.

Процесс подготовки эксперимента должен исключать попадание влаги из окружающего воздуха в закрытую систему экспериментальной установки. Перед проведением каждого эксперимента проводился прогрев всех элементов трубопроводов, узлов и элементов экспериментальной установки, в том числе и термостатируемого основания, до 200°C для исключения сорбции на внутренней поверхности. При этом откачивание системы проводилось до достижения давления не выше $5 \cdot 10^{-2}$ mbar в течение нескольких часов.

Методика проведения эксперимента включает ввод в систему фиксированного объема воды известного изотопного состава (-72.6‰). Для этого поверхность термостатируемого основания охлаждается примерно до -150°C , а реактор изолируется от форвакуумного насоса. После этого шприцом через специальный ввод с септой (рис. 2) вводится весь объем воды в реактор, где он конденсируется на охлажденном термостатируемом основании. Полноту конденсации паров воды контролировали по показаниям вакуумного датчика давления. Область конденсации паров контролировали через смотровое окно.

Далее к реактору подключается форвакуумный насос через криоловушку. Температура основания поднимается до заданного значения, и при охлаждении криоловушки жидким азотом происходит накопление сублимированных паров воды внутри нее. По прошествии заданного времени накопления ловушка изолируется от системы, многопортовым краном потоки переводятся с байпасной линии на линию с ловушкой, и она заполняется газом-носителем. При этом процесс сублимации в реакторе не останавливался вместе с откачкой форвакуумным насосом. Изолированная от реактора ловушка с вымороженной сублимированной водой резким под-

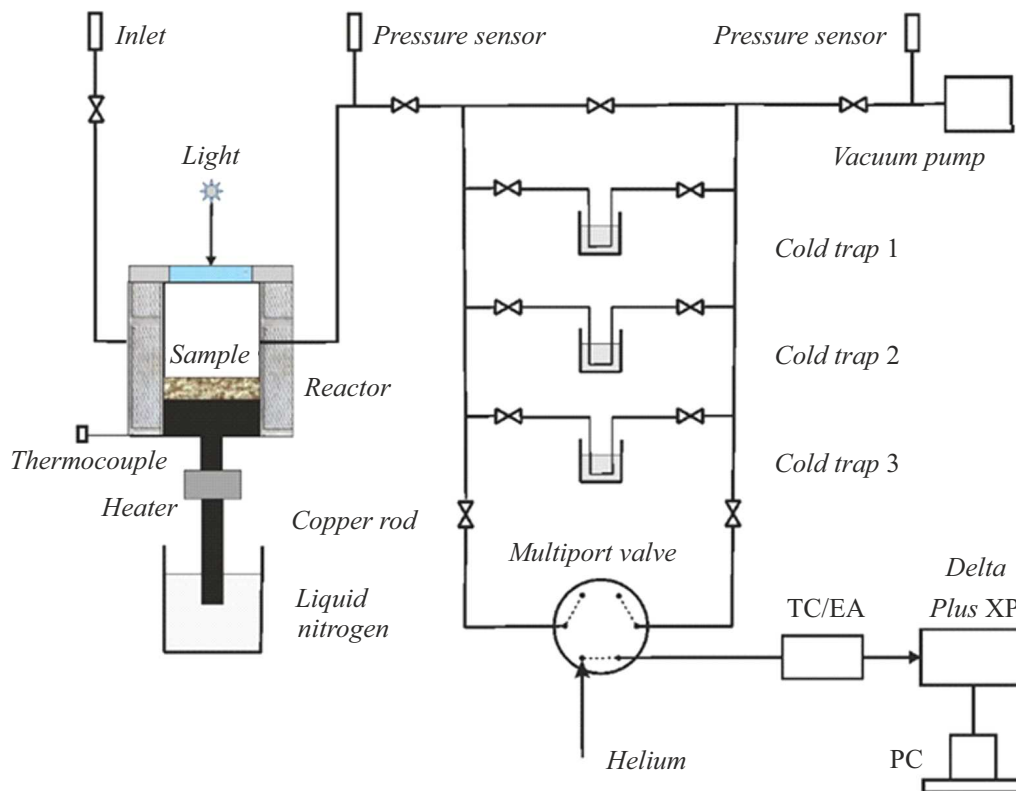


Рис. 2. Схема экспериментальной установки ГЕОХИ РАН.

ведением потока тепла высокой интенсивности отогревается, и накопленный образец перемещается в потоке газа-носителя в масс-спектрометр изотопных отношений через пиролизтическую приставку.

После завершения измерения изотопного состава образца многопортовым краном потоки возвращаются к исходному состоянию. Газ-носитель из ловушки и трубопроводов удаляется форвакуумным насосом, и после прогрева и десорбции ловушка соединяется с реактором. Процесс накопления следующей порции образца можно осуществить повторно.

В ходе проведения экспериментов могут возникать побочные изотопные эффекты, не связанные с сублимацией водного льда. Для оценки методики проведения эксперимента было изучено изменение изотопного состава $\delta^2\text{H}_{\text{sample}}$ исходной воды, которая была введена через септу и прошла через реактор, все коммуникации и через концентрирование в азотной ловушке, в отличие от $\delta^2\text{H}_{\text{ref}}$ исходной воды, непосредственно введенной в пиролизатор TC/EA.

Для этого с помощью $0.5\ \mu\text{l}$ микрошприца (Hamilton) вводили в реактор пробы исходной воды объемом 0.1, 0.2, 0.3, $0.4\ \mu\text{l}$. Контроль воспроизводимости результатов измерений аналитических сигналов осуществлялся перед каждым вводом пробы из экспериментальной установки в TC/EA-IRMS пятикратным прямым вводом аликвоты воды $0.1\ \mu\text{l}$ в поток гелия, проходящий

через пиролизатор, что давало аналитический пик с амплитудой 1 V.

Результаты первых двух прямых вводов воды не учитывались из-за эффекта памяти прибора, приводящего к искажению $\delta^2\text{H}_{\text{ref}}$ и уменьшению площади пиков. На рис. 3 изображена зависимость изотопного состава водорода воды от площади аналитического пика.

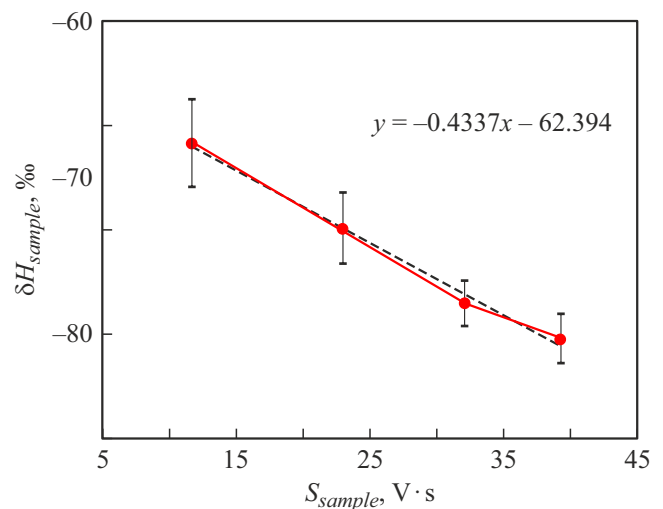


Рис. 3. Зависимость изотопного состава водорода паров воды от площади аналитического пика.

На рис. 4 приведена зависимость отношения площади аналитического пика целевой пробы к площади контрольной пробы от фактического объема целевой пробы.

Для определения истинного значения $\delta^2\text{H}_{sample}$ исходной пробы проводили калибровку установки TC/EA-IRMS по международным стандартам SLAP (-428‰), OH4 (-109.4‰), OH3 (-61.3‰), OH1 (-3.9‰).

Пятикратный прямой ввод исходной воды объемом $0.1\text{ }\mu\text{l}$ в TC/EA перед каждым экспериментом показал, что для контрольных проб (за вычетом первых двух в каждой серии) средний показатель стандартного отклонения изотопного состава $\delta^2\text{H}_{ref}$ (σ_{ref}) менее 2‰ . Для введенных в реактор проб объемом 0.1 , 0.2 , 0.3 , $0.4\text{ }\mu\text{l}$ этот показатель составил $\sigma_{0.1} = 5.3\text{‰}$ ($n = 10$), $\sigma_{0.2} = 4.2\text{‰}$ ($n = 9$), $\sigma_{0.3} = 2.7\text{‰}$ ($n = 7$), $\sigma_{0.4} = 3.0\text{‰}$ ($n = 7$) соответственно, где n — количество экспериментов с заданным объемом введенной в реактор воды.

Проведено исследование зависимости изменения изотопного состава водорода исходной воды от введенного объема последней при движении пробы от сублимационного реактора через ловушку в масс-спектрометр, моделирующее путь перемещения паров воды при сублимации. Это дает возможность сделать оценку потерь и влияния побочных изотопных эффектов на конечный результат, а также определить оптимальный объем для накопления пробы.

Площадь аналитического пика и изотопный состав каждой введенной пробы автоматически вычисляются в программном обеспечении Isodat посредством встроенной функции обработки спектров. Площадь аналитического пика имеет линейную зависимость от объема введенной пробы. Путем сравнения площадей аналитического пика исследуемой пробы S_{sample} и среднего значения площади аналитического пика (за вычетом первых двух в каждой серии) контрольных проб S_{ref}^{av} можно рассчитать объем воды, накоплен-

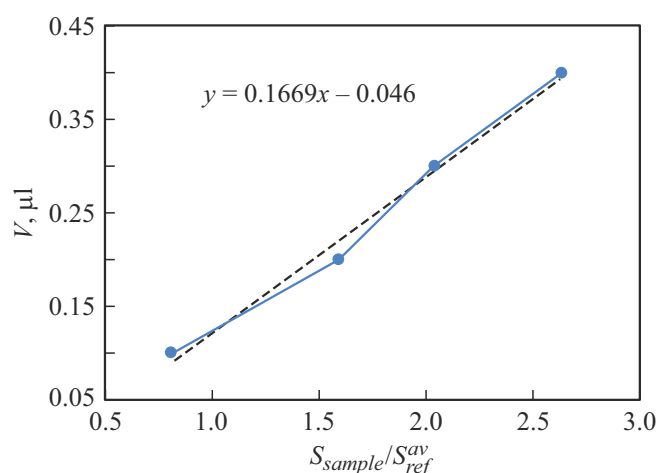


Рис. 4. Зависимость отношения площади аналитического пика целевой пробы к площади контрольной пробы от фактического объема целевой пробы.

ной в ловушке, используя полученную зависимость $V = 0.1669(S_{sample}/S_{ref}^{av}) - 0.046$ (в μl).

По полученным данным построена калибровочная кривая, отражающая зависимость измеренного изотопного состава от площади аналитического пика пробы, которая имеет линейный характер и может быть описана зависимостью $\delta^2\text{H}_{sample} = -0.433S_{sample} - 62.394$. Известно, что смещение изотопного состава в зависимости от объема пробы связано с процессами адсорбции молекул воды на стенках вакуумных коммуникаций при движении в потоке газа-носителя. Изотопно-тяжелая часть молекул воды сильнее задерживается на стенках коммуникаций, что приводит к утяжелению изотопного состава при уменьшении объема введенной пробы.

Таким образом, при объеме пробы, равной $0.22\text{ }\mu\text{l}$, минимизируются побочные изотопные эффекты, не связанные с сублимацией, и измеренный изотопный состав остается равным исходной величине (-72.6‰). Поэтому время накопления пробы при сублимации льда воды для каждой температуры с учетом скорости процесса сублимации следует выбирать из расчета получить оптимальный объем накопления пробы в ловушке, максимально близко соответствующий $0.22\text{ }\mu\text{l}$ пробы. Исследованная важная особенность методики позволит проводить надежные измерения изотопных эффектов в уникальных процессах, происходящих на поверхности Луны.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-17-00051 (<https://rscf.ru/project/25-17-00051/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W.C. Feldman, S. Maurice, D.J. Lawrence, R.C. Little, S.L. Lawson, O.Gasnault, R.C. Wiens, B.L. Barraclough, R.C. Elphic, T.H. Prettyman, J.T. Steinberg, A.B. Binder, *J. Geophys. Res.: Planets*, **106**, 23231 (2001). DOI: 10.1029/2000je001444
- [2] J. Mortimer, C. Lécuyer, F. Fourel, J. Carpenter, *Planet. Space Sci.*, **158**, 25 (2018). DOI: 10.1016/j.pss.2018.05.010
- [3] C. Lécuyer, A. Royer, F. Fourel, M. Seris, L. Simon, R.François, *Icarus*, **285**, 1 (2017). DOI: 10.1016/j.icarus.2016.12.015
- [4] R.H. Brown, D.S. Lauretta, B. Schmidt, J. Moores, *Planet. Space Sci.*, **60** (1), 166 (2012). DOI: 10.1016/j.pss.2011.07.023

- [5] J.E. Moores, R.H. Brown, D.S. Lauretta, P.H. Smith, *Planet. Sci.*, **1**, 2 (2012). DOI: 10.1186/2191-2521-1-2
- [6] B.J.R. Davidsson, S. Hosseini, *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **506** (3), 3421 (2021). DOI: 10.1093/mnras/stab1360
- [7] В.С. Севастьянов, А.П. Кривенко, С.А. Воропаев, М.Я. Маров. *Астрон. вестн.*, **57** (6), 491 (2023). DOI: 10.31857/S0320930X23060063 [V.S. Sevastyanov, A.P. Krivenko, S.A. Voropaev, M.Ya. Marov, *Sol. Syst. Res.*, **57** (6), 505 (2023). DOI: 10.1134/S0038094623060060].