

УДК 520.84/523.34-1/-8

ОСОБЕННОСТИ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ОЛИВИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ИЗОТОПОЛОГИ ВОДЫ

© 2024 г. С. А. Воропаев^{1,*}, В. С. Федулов¹, Н. В. Душенко¹,
Я. Джианго², М. Я. Маров¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

²Лаборатория геодезии и удаленного зондирования, Уханьский Университет, Ухань, КНР

*voropaev@geokhi.ru

Поступила в редакцию 18.09.2023 г.

После доработки 30.10.2023 г.

Принята к публикации 13.11.2023 г.

Изучены особенности инфракрасных (ИК) спектров различных изотопных форм воды ($-\text{OH}$, $-\text{OD}$, H_2O , HDO и D_2O), входящих в кристаллическую структуру основных породообразующих минералов лунных морских базальтов — оливинов (форстерита). Представлены результаты численного моделирования (модуль CUSTER, ПО Biovia Materials Studio) и экспериментальных исследований с помощью ИК-Фурье-спектрометра ФТ-801 с приставкой по методу нарушенного полного внутреннего отражения (НПО Симекс, Новосибирск). Численными расчетами показано, что форстерит может содержать гидроксильные группы $-\text{OH}(\text{D})$ в своей кристаллической решетке при определенных условиях. Экспериментально проверена возможность удержания различных изотопных форм молекулярной воды на поверхности форстерита и получены соответствующие ИК-спектры минерала с водяной пленкой. Проведено сравнение полученных теоретически и экспериментально ИК-спектров форстерита, содержащего изотопологи воды, с результатами наблюдений АМС Чандраян-1 и SOFIA.

DOI: 10.31857/S0023420624050033, EDN: IHZMDK

ВВЕДЕНИЕ

Луна — самое близкое к нам планетарное тело со сложной тектонической историей и структурой, значительно отличающейся от земной. Такое расположение позволяет запускать как орбитальные и посадочные станции, так и космонавтов для отработки методов изучения других, более отдаленных планет Солнечной системы. Одна из моделей ее происхождения (а именно, модель мега-удара) предполагает, что Луна образовалась примерно через 100 млн лет после Солнца в результате столкновения тела размером с Марс, Тейи, и прото-Земли. В образовавшемся лунном магматическом океане (ЛМО) железо осело, образовав небольшое ядро, за которым последовала кристаллизация минералов, в результате которой образовались лунная мантия и первичная кора. Эксперименты и геохимические модели, основанные на оценках валового состава Луны, показывают, что богатый

Mg-оливин был первым минералом, который кристаллизовался и оседал из ЛМО, за ним последовали пироксены и более богатый Fe-оливин [1]. Начиная со степени кристаллизации ЛМО ~80%, формировался плагиоклаз, который всплыл на поверхность и сформировал первичную анортозитовую кору Луны. На последней стадии кристаллизовался ильменит (Ti-содержащий силикат), что вызвало гравитационную неустойчивость и крупномасштабную конвекцию в лунной мантии.

На поверхности Луны оливин широко распространен в морских районах с преобладанием базальта по сравнению с анортозитовыми континентами (рис. 1). В породах лунных морей состав оливина отражает геохимическую обстановку в мантии и тектонические процессы [2]. Так, оливин в пирокластическом отложении «оранжевого стекла», доставленного Аполлон-17, сохраняет примитивные расплавленные включения, содержащие >1000 ppm H_2O . Таким

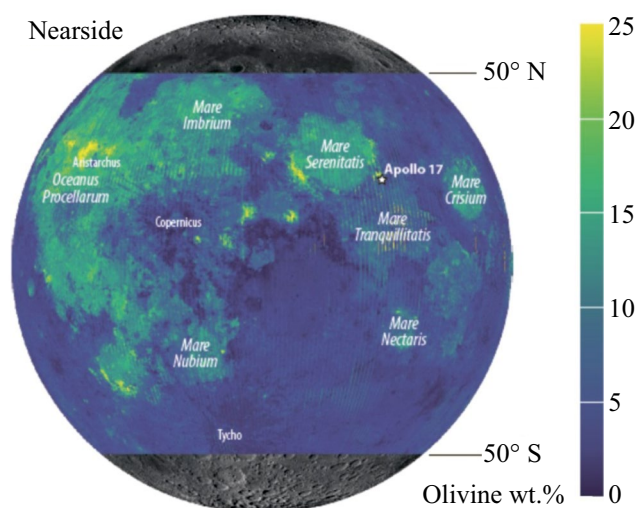


Рис. 1. Распределение оливина на видимой стороне Луны: по данным АМС «Кагуя», JAXA [2].

образом, некоторые части лунных недр могут содержать столько же воды, сколько базальты срединно-океанических хребтов Земли (так называемые MORB-базальты) [3]. «Влажная» Луна, что подразумевают такие находки, несовместима с полной потерей летучих соединений после мега-удара и предполагает либо менее энергичный сценарий ее образования, либо более позднее добавление летучих соединений метеоритами и кометами. Изотопный состав воды, адсорбированной на поверхности или включенной в кристаллическую структуру вышеупомянутых магматических минералов, мог бы помочь разрешить этот важный вопрос.

Впервые на существование изотопов водорода было указано в публикации 1932 г. американским физико-химиком Г. Юри (Harold Clayton Urey). Теперь известно, что водород имеет два стабильных изотопа — протий (H или ^1H) и дейтерий (D или ^2H), а кислород имеет три стабильных изотопа: ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O . В геохимии изотопологи — это молекулы, которые отличаются только изотопным составом атомов, из которых они состоят. Изотополог имеет в своем составе по крайней мере один атом определенного химического элемента, который отличается по количеству нейтронов от остальных. Молекула $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ является самой легкой из всех изотопологов воды. Именно воду $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$ следует рассматривать как «легкую» воду, но в естественных земных условиях такой чистой «легкой» воды не существует. Природная вода представляет

собой многокомпонентную смесь изотопологов, где на 1000000 молекул в среднем приходится 997284 молекулы $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, 311 молекул $^1\text{HD}^{16}\text{O}$, 390 молекул $^1\text{H}_2^{17}\text{O}$ и около 2005 молекул $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ [4].

Согласно международному Венскому стандарту (VSMOW), абсолютное содержание дейтерия и кислорода-18 в морской воде составляет: $\text{D}/\text{H} = 155.76 \cdot 10^{-6}$, или 155.76 ppm и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = 2005.2 \cdot 10^{-6}$, или 2005 ppm. Это важно для использования так называемой δ -записи в изотопной геохимии [5], где идет сравнение образцов со общепризнанными стандартами (в промилях, ‰):

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

где $R_0 = \text{D}/\text{H}_{\text{VSMOW}} = 1.5576 \cdot 10^{-4}$. Важно, что три основных экзогенных источника воды для Луны имеют различный изотопный состав: солнечный ветер, $\delta\text{D} = -897 \text{ ‰}$; кометы, содержащие аномально тяжелый досолнечный межзвездный лед, $\delta\text{D} = +9300 - 13100 \text{ ‰}$; углистые хондриты (тип CM), $\delta\text{D} \approx -430 \text{ ‰}$, (тип CI) $\delta\text{D} \approx -480 \text{ ‰}$ и др.

Одним из главных источников воды, газов и летучих соединений для ранней Луны была миграция вещества в Солнечной системе [6]. Присутствие большого количества монооксида углерода (CO), обнаруженного в эксперименте LCROSS [7], указывает на значительный вклад углистых хондритов в эти процессы. В то же время предлагаемые механизмы удержания газов и воды в лунном реголите при значительном нагреве поверхности в отсутствие атмосферы требуют привлечения сложных взаимодействий [8] и остаются во многом спорными. В настоящей работе используются данные приборов Чандра-ян-1 (спектрометр M3) и SOFIA по ИК-спектрам в интервале 3...6 мкм; предпринята попытка оценить наличие различных изотопных форм связанной с базальтами молекулярной воды — $\text{H}(\text{D})_2\text{O}$, и гидроксильных групп $-\text{OH}(\text{D})$ (далее — изотопологи воды), основываясь на собственных экспериментальных и численных исследованиях особенностей ИК-спектров водосодержащего («влажного») оливина.

МЕТОДЫ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Поглощение, отражение и собственное тепловое излучение вещества в видимой (~0.38...0.74 мкм, VIS) и инфракрасной (~1...1000 мкм, IR) области длин электромагнитных волн (ЭМВ) входит в число

основных измерений, проводимых при исследовании планет. Спектроскопические данные VIS- и IR-спектрометров космических аппаратов АМС «Кагуя» (Япония), «Чанъэ-1» (КНР) и «Чандраян-1» (Индия) широко применялись для определения топографического и минерального состава поверхности Луны (см. рис. 1). В частности, используя данные, полученные спектрометром МЗ (Moon Mineralogy Mapper) «Чандраян-1», удалось обнаружить следы воды в ее мантийных породах, поднявшихся к поверхности в результате сильного удара астероида.

Пропускание / поглощение электромагнитных волн веществом

Преимуществом ИК-спектроскопии в средней области является соответствие диапазона длин волн (частотам) колебаний молекул органических и неорганических соединений, что вызывает поглощение излучения [9]. Это интервал длин ЭМВ от 2.5 до 30 мкм. Волновое число представляет собой обратную величину длины волны: $\tilde{\nu} = 1/\lambda$, где $\tilde{\nu}$ измеряется в см^{-1} ; λ — в сантиметрах, при этом энергия электромагнитной волны: $E = h\tilde{\nu}$. Что касается волновых чисел, то средний ИК-диапазон составляет от 4000 до 400 см^{-1} , при этом увеличение волнового числа означает увеличение энергии электромагнитной волны. Для анализа в основном используются два типа молекулярных колебаний: валентные и деформационные колебания. Валентные колебания сопровождаются изменением длины химической связи вдоль ее оси, при этом различают симметричные и асимметричные колебания. Деформационные колебания сопровождаются изменением угла между соединениями. Чтобы быть ИК-активными, колебания должны вызывать изменение дипольного момента молекулы, и чем больше изменение диполя, тем сильнее интенсивность полосы в ИК-спектре.

Основными входными данными в модели взаимодействия излучения с веществом являются n и k , реальные и мнимые компоненты комплексного показателя преломления, $n^* = n + ik$. При поглощении, действительная часть n комплексного показателя преломления n^* демонстрирует аномалию, как схематично показано на рис. 2. Этот эффект особенно очевиден в среднем инфракрасном диапазоне, поскольку узкие полосы поглощения вызывают сильную аномалию n . Как следствие, спектры ИК-отражения сильно отличаются от соответствующих спектров пропускания и соотношения Крамерса — Кронига могут быть использованы для анализа их

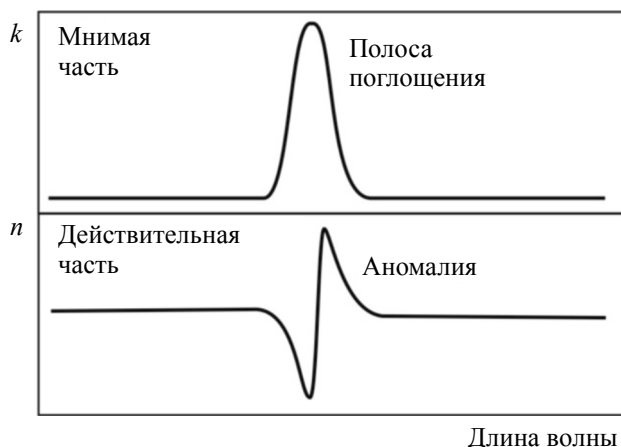


Рис. 2. Аномалия действительной части комплексного показателя преломления в области поглощения.

корреляции с данными о поглощении электромагнитных волн веществом.

На длинах волн от видимой до ближней ИК-области (VNIR), где k невелико для многих геологических пород, оптические постоянные могут быть получены разными методами. Традиционно, измерения пропускания тонких пленок или тонких срезов кристаллов использовались для расчета мнимой части показателя преломления, зависящего от длины волны [10]. Измерения коэффициента отражения монокристаллов при практически нормальном падении с последующим анализом Крамерса — Кронига могут дать обе составляющие комплексного показателя преломления. Также, для получения показателей преломления из спектров отражения минеральных частиц использовались обратные методы, основанные на моделях взаимодействия излучения с диспергированным веществом, например, модели Хапке [11] и Шкуратова [12].

Для средней ИК-области, где k велико, комплексный показатель преломления обычно выводится из поляризованных спектров отражения хорошо отполированных минеральных поверхностей с использованием модели Лоренца гармонических осцилляторов со связью [13], также называемой теорией дисперсии. Количество главных комплексных показателей преломления, необходимых для полного моделирования спектральной анизотропии минерала, варьируется в зависимости от сингонии кристалла. Для изометрических минералов требуется только один набор значений n и k . Для минералов с гексагональной, тетрагональной и тригональной кристаллографической сингонией требуются два набора — один для луча, проходящего параллельно

оси a (E-ray) и один для луча, параллельного оси c (O-ray). Для минералов с орторомбической и низкой кристаллографической сингонией требуются три набора оптических постоянных. Например, в орторомбическом случае для моделирования трех основных показателей преломления требуются измерения для поляризованных лучей, параллельных кристаллографическим осям a , b и c . Для каждого из этих направлений основные показатели преломления могут быть определены следующим образом

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_0 + \frac{\sum_j 4\pi\rho_j v_j^2 (v_j^2 - v^2)}{[(v_j^2 - v^2)^2 + \gamma_j^2 v_j^2 v^2]} \quad (2)$$

$$nk = \frac{\sum_j 2\pi\rho_j v_j^2 (\gamma_j v_j v)}{[(v_j^2 - v^2)^2 + \gamma_j^2 v_j^2 v^2]} \quad (3)$$

где суммирование производится по j -осцилляторам; ρ_j , γ_j и v_j — мощность осциллятора, коэффициент затухания и частота соответственно; а ε_0 — коротковолновая диэлектрическая проницаемость [13].

Отражение реголитом

При взаимодействии фотонов с минеральными частицами или породами планеты, происходят два основных процесса: рассеяние и поглощение. Взаимодействие между рассеянием и поглощением, определяемое оптическими характеристиками материалов, приводит к измеряемому электромагнитному излучению, а дисперсия этого отраженного электромагнитного излучения в зависимости от длины волны приводит к характерным спектрам поглощения и отражения, которые часто используются для диагностики минерального состава. Фотоны, которые отражаются от минеральных зерен, не проходя через них, не будут диагностическими для состава, но на них влияют текстура, размер зерен и пористость поверхности. Фотоны, которые отражаются от внутренних граней минералов или преломляются, проходя через частицы, называются рассеянными. Ряд процессов приводит к поглощению фотонов минералами и определяется их химическим составом и структурой. Некоторые из процессов поглощения и их применение в качестве диагностических показателей минералогии углистых хондритов описаны в работе [14].

Спектроскопию небесных тел можно рассматривать как частный случай спектроскопии светорассеивающих объектов. Согласно Розенбергу [15], общая схема спектро-аналитических исследований включает следующие этапы:

- измерение оптических характеристик (например, альбедо) объекта в зависимости от длины волны;
- определение оптических параметров его светорассеивающего поверхностного слоя (объемные коэффициенты рассеяния и поглощения на основе теории взаимодействия излучения с веществом);
- определение оптических характеристик «среднего» светорассеивающего элемента;
- расчеты оптических постоянных материала поверхности;
- определение физических и химических свойств.

Твердые поверхности небесных тел — это объекты со сложной слоистой структурой. Поверхностные частицы обладают широким спектром физических свойств. Следовательно, схема не может быть полностью применена к этим поверхностям. Обычный подход заключается в нахождении взаимосвязей между спектральными и химическими / минералогическими составами с использованием лабораторных измерений аналогов (в случае Луны, порошка) пород поверхности небесных тел.

Такой подход весьма плодотворен. Например, широко известная «пироксеновая» кривая Адамса [16] показывает взаимосвязь между типом пироксена и положением центра полос поглощения $d-d$, образованных ионами Fe^{2+} , в диапазоне 1...2 мкм. «Титановая» кривая позволяет оценить содержание TiO_2 в древних морских базальтах Луны с использованием измерений цветового индекса C (0.42 / 0.55 мкм) [17]. На следующем этапе можно попытаться объяснить взаимосвязи между спектральными и минералогическими характеристиками и выявить ограничения их применения. Эта схема частично реализована в простой геометрической модели, разработанной Шкуратовым и Старухиной [12], где они используют взаимодействие ЭМВ с веществом для расчета вклада многократного рассеяния. В частности, модель позволяет рассчитать альбедо поверхности, если частицы покрыты тонким слоем с поглощением света, отличным от поглощения в объеме. Модель оперирует четырьмя параметрами, два из которых характеризуют материал поверхности (действительная n и мнимая k части показателя преломления), а два других — геометрические (размер L частиц и их объемная доля s). Наиболее важным из них является k , размер L (например, средний диаметр) может быть оценен априори, изменения n и s не

сильно влияют на отражательную способность припорошенной поверхности. Модель обратима, т.е. спектр отражения $R(\lambda)$ (λ — длина волны) может быть вычислен по спектру $k(\lambda)$ и наоборот. Это позволяет прогнозировать изменения отражательной способности поверхности, возникающие в результате изменения размера или состава частиц.

Эмиссионные инфракрасные спектры

Анализ собственного теплового инфракрасного излучения (2.5...100 мкм; 100...4000 см⁻¹), часто используемый взаимозаменяемо со спектроскопией в среднем диапазоне, — важный аналитический метод, применяемый в науках о Земле и планетах с начала 1970-х гг. В то время как измерения пропускания и поглощения были основными аналитическими инструментами для анализа минералов в лаборатории, развитие эмиссионной спектроскопии произвело революцию в дистанционном анализе минералогического состава поверхности. Исследование состава и физических свойств объектов Солнечной системы с использованием измерений собственного теплового излучения дало много результатов. Как широкополосные, так и спектральные измерения в среднем ИК-диапазоне привели к улучшению понимания поверхностных процессов Луны, Марса, астероидов и даже атмосферы Сатурна и его ледяных спутников [18]. Поскольку инфракрасные эмиссионные спектры чувствительны ко многим минералам и аморфным фазам, включая не содержащие железа, они предоставляют уникальную информацию, которая в значительной степени дополняет измерения коэффициента отражения в ИК-области.

Независимо от природы наблюдаемой поверхности, основными диагностическими признаками, наблюдаемыми в эмиссионных ИК-спектрах, являются особенность Кристиансена (CF), непрозрачность и полосы остаточного излучения (RB). Полосы остаточного излучения — это явления поверхностного рассеяния, которые возникают в областях, где мнимый показатель преломления k велик, и свет не может распространяться через образец. Для силикатов эти полосы встречаются в основном в диапазоне 8...25 мкм (1250...400 см⁻¹) и проявляются как минимумы излучения [19]. Особенность Кристиансена, наоборот выражается в виде максимума излучательной способности и проявляется в области, где мнимый индекс k минимален, а реальный индекс n равен индексу окружающей среды. Как правило, это происходит на длинах волн,

меньших (более высокая частота), чем основные полосы остаточного излучения. Такой эффект был признан индикатором силикатного состава. При этом положение CF с большей длиной волны указывает на более основные составы, а — с меньшей длиной волны обозначает более кислые составы. Подобно полосам остаточного излучения, признаки непрозрачности проявляются в виде минимумов излучательной способности в эмиссионных ИК-спектрах. Однако они обычно встречаются в спектрах мелкодисперсных силикатных материалов в областях, где k невелико. В диапазоне ~8...50 мкм признаки непрозрачности будут проявляться между полосами остаточного излучения, в то время как на длинах волн, меньших CF, непрозрачность проявляется в виде резкого, устойчивого снижения коэффициента излучения с уменьшением длины волны.

Оливин обычно обнаруживается и характеризуется на вземных телах с помощью спектроскопии (например, отражения и / или комбинационного рассеяния света) в видимом и ближнем инфракрасном диапазонах длин волн (VNIR; 0.5...3 мкм) и тепловом инфракрасном диапазоне (TIR; 8...50 мкм) (рис. 3). Также, в ходе лабораторных измерений было показано, что и промежуточный, инфракрасный диапазон длин волн (4...8 мкм) отражает Fe-Mg-состав оливина. Этот диапазон остается непроверенным в контексте дистанционного зондирования, но, вероятно, станет ценным инструментом для будущих орбитальных миссий. В более длинном (дальнем) ИК-диапазоне оливин также имеет отличительные особенности (например, полосу 69 мкм), которые изменяются в зависимости от состава Fe-Mg, и долгое время служили основой для астрономических исследований протопланетных дисков и межзвездных облаков пыли [20].

Инфракрасная эмиссионная спектроскопия оливина в среднем диапазоне основана на диагностических характеристиках колебаний (полосы остаточного излучения) и положении максимума излучения (особенность Кристиансена). Полосы остаточного излучения встречаются в оливине от ~10 до 20 мкм и полезны для определения содержания Fe в оливине как в лаборатории, так и на планетах. Эти полосы слабее в более мелкозернистых материалах, таких как реголит, но, тем не менее, дают информацию о валовом содержании оливина и его составе Fe-Mg [21]. Особенность Кристиансена, которая встречается в оливине при ~8...9 мкм, как правило, хорошо выражена в мелкозернистых материалах,

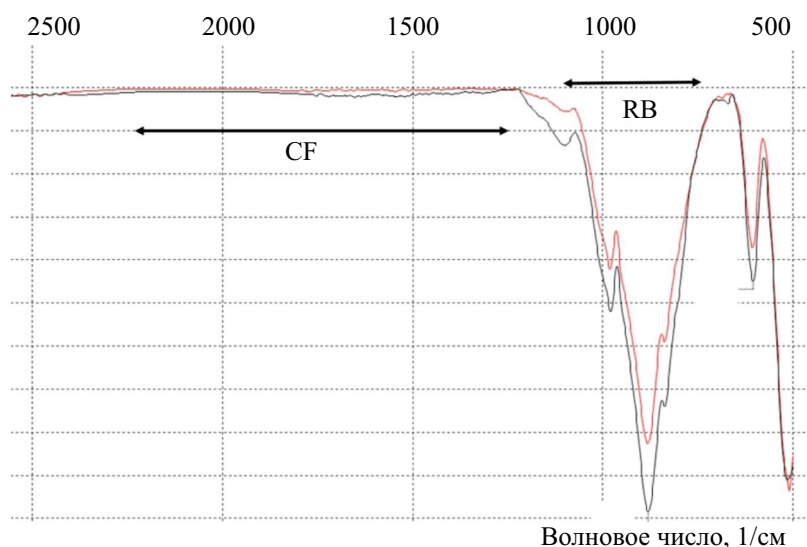


Рис. 3. Эмиссионные особенности в ИК-спектре пропускания оливина: CF — особенность Кристиансена; RB — полоса остаточного излучения. Черная линия — оливин из авачитов (Fo90), красная линия — оливин из кимберлитовой трубки «Мир» (Fo95).

что позволяет легко его обнаруживать. Длина волны, характерная для особенности Кристиансена, уменьшается с увеличением содержания SiO_2 в породе, что позволяет получить более полное представление о ее минеральном составе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для экспериментального изучения ИК-спектров летучих соединений и воды, сорбированной минералами в исследовании, применялся ИК-Фурье спектрометр FT-801 с ИК-микроскопом MICRAN-2 (Simex, Новосибирск). Данный спектрометр оснащен двумя приставками для использования различных методов получения спектров: методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО-ЗДО) и методом двойного прохождения (ПРИЗ). НПВО-ЗДО-приставка содержит либо кристалл селенида цинка (ZnSe CVD) либо синтетический алмаз, на выбор. Предназначена для измерения методом нарушенного полного внутреннего отражения с одновременной визуализацией микрообъекта на встроенном и внешнем мониторе, а также методом зеркально-диффузного отражения с углом падения 45° при верхнем расположении образца. Кроме того, существует возможность нагрева образцов до 200°C , что позволяет получить подробную кинетическую информацию о процессах, происходящих в поверхностном слое.

Основное преимущество приставки ПРИЗ — возможность получения хорошо выраженных спектров микрообъектов после придания им формы тонкого слоя на зеркально отполированных металлических пластинах. При этом, используется режим так называемого двойного прохождения, когда излучение дважды проникает сквозь слой вещества, отражаясь от зеркала-подложки. С помощью приставки можно также регистрировать спектры отражения сыпучих образцов и цельных объектов произвольной геометрии в нативном виде, в том числе, порошков, зерен и пленок, нанесенных на поверхности. Подробности конструкции используемого устройства и особенности его применения для минералов углистых хондритов приведены в нашей предыдущей работе [14].

Для уменьшения воздействия атмосферной влаги и газов, которые могут искажать ИК-спектры минералов (в основном, CO_2 и O_2), мы доработали стандартный вариант установки ИК-Фурье спектрометра. Прибор был помещен в газонепроницаемый футляр (рис. 4), куда вводился инертный газ, аргон, из баллона (не показан на рисунке). Поскольку плотность аргона ($\sim 1.78 \text{ г/см}^3$) больше плотности воздуха ($\sim 1.22 \text{ г/см}^3$), при заполнении футляра он вытеснял воздух из зоны анализа, что проверялось регулярным снятием фонового сигнала без образца.

Для проверки работы измерительного комплекса были сделаны пробные измерения ИК-спектров «легкой» ($^1\text{H}_2^{16}\text{O}$) и «тяжелой» (D_2^{16}O) воды. При этом использовался



Рис. 4. Внешний вид ИК-Фурье спектрометра FT-801 после доработки.

лед, полученный из различных изотопных форм воды, который плавился в приставке ПРИЗ при комнатной температуре 25°C (или 298° K). Известно, что вода H_2O представляет собой нелинейную трехатомную молекулу с

тремя нормальными модами колебаний в газовой фазе: $\nu_1 = 3657 \text{ см}^{-1}$ (симметричное растяжение), $\nu_2 = 1595 \text{ см}^{-1}$ (изгиб) и $\nu_3 = 3756 \text{ см}^{-1}$ (асимметричное растяжение). Когда вода переходит в жидкую фазу, эти моды преобразуются, и в ИК-спектре появляются дополнительные полосы в результате межмолекулярных связей. Отдельные полосы ν_1 и ν_3 сливаются в единую широкую полосу растяжения связи О-Н с сильным красным смещением по длине волны или с уменьшением волнового числа. Утяжеление молекул воды при замене протия на дейтерий также приводит к сдвигу линий поглощения вправо (в область меньших волновых чисел) из-за уменьшения частоты колебаний (рис. 5). Полученные спектры в целом хорошо совпали с известными опубликованными данными для различных фаз «легкой» и «тяжелой» воды (табл. 1, температура в Кельвинах).

Дополнительные (либрационные) полосы в ИК-спектре жидкой воды возникают из-за колебаний каркаса молекул, связанных водородными связями (обозначаемые ν_L). По мере перехода от жидкого состояния к твердому, полосы в ИК-спектре еще более смещаются к меньшим волновым числам, и усиливается вклад различных фононоподобных колебаний решетки льда. Фононные моды представляют собой коллективные возбуждения периодически расположенных молекул и могут быть описаны либо как акустические (смещение в одном направлении), либо как оптические (переменное направление смещения). Кроме того, направление распространения колебания может быть либо продольным (параллельным), либо поперечным

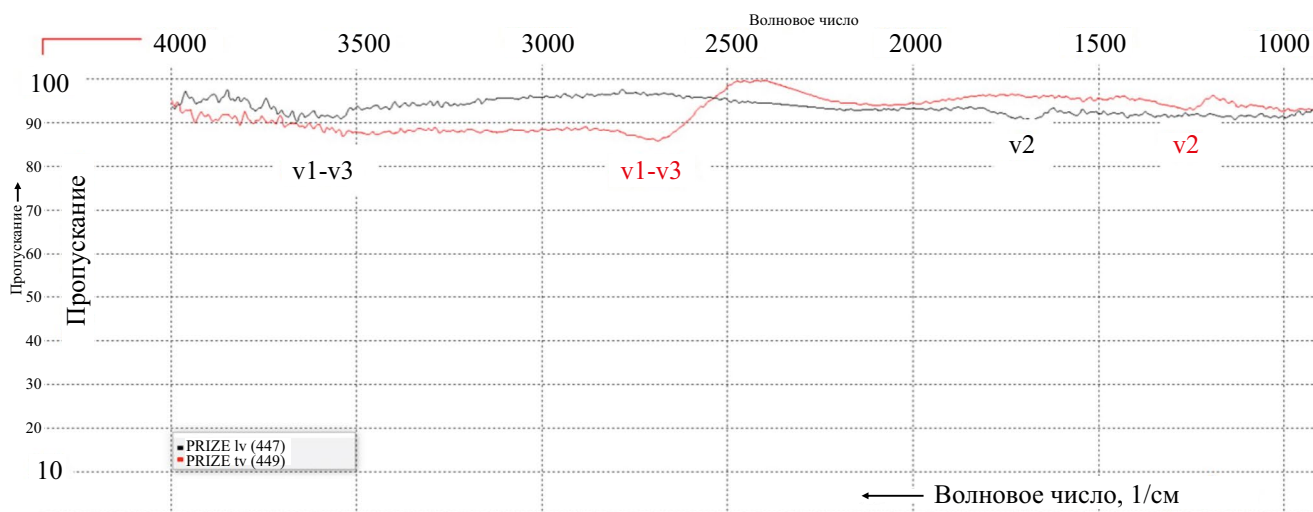


Рис. 5. ИК-спектр пропускания (ПРИЗ) расплавленного льда: черная линия — «легкая» вода; красная линия — «тяжелая» вода (жидкость+пар).

Таблица 1. Волновые числа колебаний различных фаз изотопологов воды [22]

Фаза/Изотополог	T, °K	ν_1	ν_2	ν_3	ν_L
H₂O					
Кристаллический лед, пленка	218	3240	1650	—	820
	120	3245	1645	—	785
Жидкость	300	3405	1651	—	698
	348	3437	1651	—	682
Пар		3657	1595	3756	—
HOD					
Кристаллический лед, пленка (52% HOD, 48% H ₂ O)	78	2381	1477	3192	819
Жидкость (10% H, 90% D)	298	2471	1457	3390	—
Жидкость (90% H, 10% D)	298	2499	1457	3377	—
Жидкость (100% HOD)	298	2485	1439	3370	—
Пар		2724	1403	3707	—
D₂O					
Кристаллический лед, пленка (2% D ₂ O in H ₂ O)	90	2366	1225	2444	640
Жидкость (100% D ₂ O)	298	2484	1214	—	—
Пар		2672	1178	2788	—

(перпендикулярным) смещению самого фона. Соответственно, в дальнейшем ИК-спектре льда возникают две полосы от колебаний решетки, обозначаемые как ТО- (поперечно-оптические, transverse optical) и LA- (продольно-акустические, longitudinal acoustic) линии.

Для экспериментов с адсорбцией воды на поверхности оливинов в виде инея использовался природный минерал из высокомагнезиальных коренных магматических пород вулкана Авача,

Камчатка (авачиты) [23]. По химическому составу он близок к форстериту (Mg₂SiO₄), крайнему Mg-члену оливинов, в общем случае являющихся твердым Fe-Mg раствором.

Используемый программный пакет ALT/CASTEP (описание см. ниже) предназначен для расчетов свойств минералов по составу и форме кристаллической ячейки и в силу этого не позволяет учесть поверхностную адсорбцию воды. Это подчеркивает важность прямых

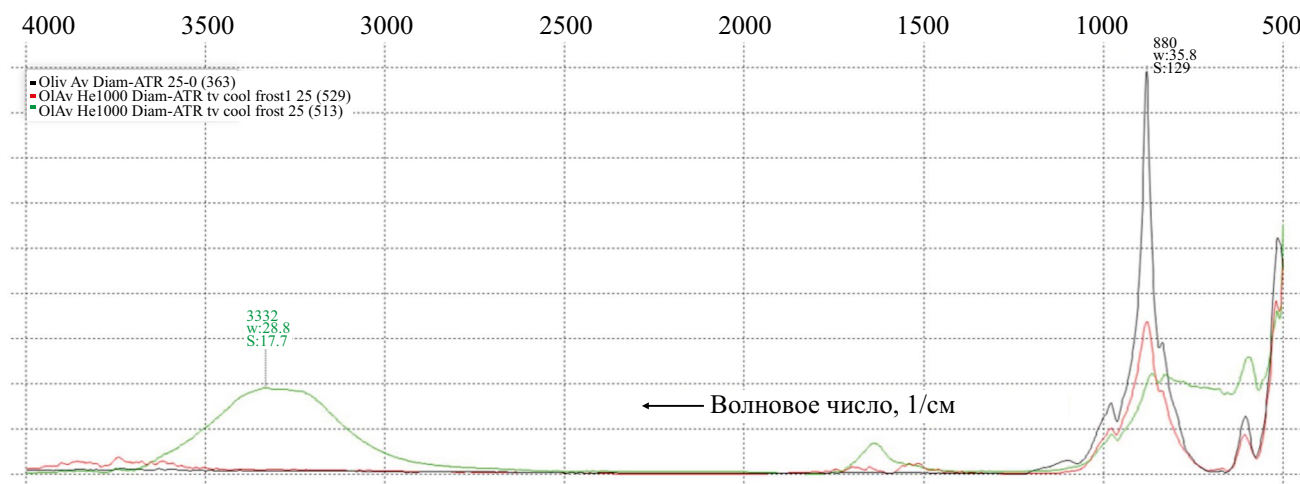


Рис. 6. ИК-спектр поглощения (НПВО) оливин+иней: черная линия — сухой минерал, зеленая линия — с «легким» льдом, красная линия — с «тяжелым» льдом.

экспериментальных исследований. Измельченный, предварительно высушенный, оливин выдерживался сутки в пластиковой герметичной пробирке Эппендорфа при температуре -26°C , чтобы устранить атмосферные пары воды. Затем в пробирку вводились через микрошприц капли воды определённого изотопного состава и количества, сорбция происходила из влажного пара в виде тонкой пленки льда. ИК-спектры оливинов снимались в приставке НПВО при температуре 25°C сразу после морозильной камеры (рис. 6).

Заметные различия ИК-спектров поглощения оливина сухого и оливина с пленкой «легкого» льда возникают в областях $3200\ldots 3400\text{ см}^{-1}$ (центр $\sim 3300\text{ см}^{-1}$) и $1600\ldots 1700\text{ см}^{-1}$ (центр $\sim 1650\text{ см}^{-1}$), отвечающих за валентные и деформационные колебания H_2O в кластерах льда, причем водородные связи существенно ослаблены поверхностным полем оливина. Величина и форма линий поглощения указывают на относительно большой размер кластеров и их высокую ИК-активность. По сравнению с ними кластеры «тяжелого» льда существенно меньше и в их ИК-спектре сильнее прослеживаются индивидуальные колебания связей D_2O в областях $3750\ldots 3850$, $1660\ldots 1700$ и $1525\ldots 1550\text{ см}^{-1}$. При этом скелетные колебания оливина с пленкой «тяжелого» льда, область $500\ldots 1000\text{ см}^{-1}$, меняются незначительно, в отличие от оливина с «легким» льдом, где поглощение в области $650\ldots 750\text{ см}^{-1}$ существенно возрастает за счет либрационных колебаний H_2O (см. рис. 6).

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изучения абсорбции необходимо знать поведение ИК-спектров изотопологов воды, включенных в кристаллическую ячейку оливина. В настоящем исследовании использовались модули Adsorption Locator Tools (ALT) и Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP), входящие в ПО BIOVIA Materials Studio [24]. Необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить какие молекулярные фрагменты воды и в каком количестве способны сорбироваться на каждом типе кристаллической ячейки (ALT).
2. Обнаружить области адсорбции и поместить в них определенные ранее те или иные молекулярные фрагменты воды (ALT).
3. Найти расчетный ИК-спектр полученной структуры, термодинамические свойства системы (CASTEP).

4. В качестве опциональной возможности методами молекулярной механики оценить оптические свойства кристаллической ячейки, на которых сорбированы молекулярные фрагменты воды (CASTEP).

Для расчетов был выбран форстерит (Mg_2SiO_4), как типичный представитель группы оливинов, составляющих один из основных типов лунных пород — морские базальты. В качестве изотопологов воды и гидроксильной группы использовались H_2O , HDO , D_2O , $[-\text{OH}]^{-1}$, $[-\text{OD}]^{-1}$; для радикалов также был установлен заряд частицы. Каждый молекулярный фрагмент «воды» был предварительно оптимизирован. В качестве модели форстерита для расчетов были выбраны параметры решетки: $a = 4.762\text{ \AA}$, $b = 10.225\text{ \AA}$, $c = 5.994\text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$. Элементарная ячейка форстерита (Fo) в 3D изображена на рис. 7а, где атомы отражены в СРК-шкалах, чтобы различать атомы кислорода силикатных тетраэдров ($-\text{SiO}_4$) и изотопологов воды.

Для определения количества и видов, сорбируемых изотопологов воды, на первом этапе используем модуль ALT. Для начальной оценки выбираются все возможные виды ($-\text{OH}(\text{D})$, $\text{H}(\text{D})_2\text{O}$, HDO) и идеальная кристаллическая структура форстерита (см. рис. 7а). Модуль ALT для упрощения расчетов изменяет симметрию кристалла до P1, в дальнейших расчетах, при использовании модуля CASTEP, исходная симметрия возвращается после геометрической оптимизации. После окончания вычислений модуль ALT предоставляет нам несколько стабильных рассчитанных структур, которые могут быть использованы в дальнейших процедурах моделирования. Помимо таблицы со структурами одним из важных результатов вычислений является полученное значение энергий абсорбции для различных видов изотопологов воды (рис. 8).

По итогам расчетов, можно сделать вывод, что в форстерите не происходит устойчивой абсорбции молекул H_2O , HDO и D_2O , но в него могут входить гидроксильные группы. По практически одинаковому значению энергии адсорбции для $-\text{OH}$ и $-\text{OD}$ можно сделать вывод, что в случае термодинамического равновесия эти две изотопные формы адсорбируются в равных количествах, без какого-либо предпочтительного фракционирования. Другим результатом расчетов модуля ALT является 3D атомистическая структура, в которой изображены наиболее вероятностные области адсорбции изотопологов воды $-\text{OH}(\text{D})$. Вид такой структуры представлен на рис. 7б, где отмечены четыре области, в

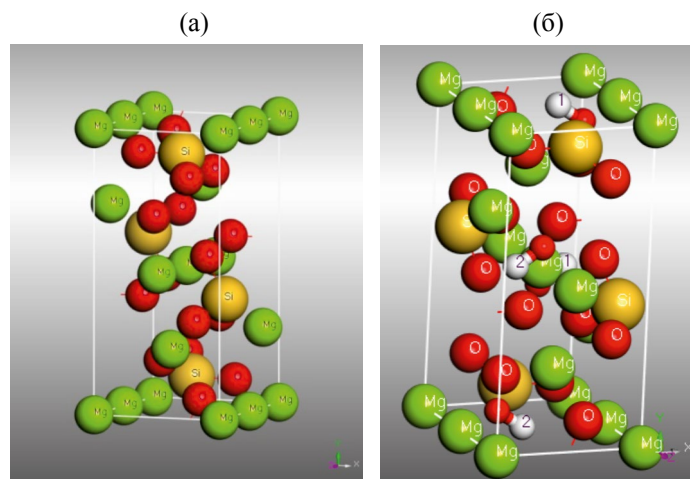


Рис. 7. Кристаллическая ячейка форстерита: (а) — начальная конфигурация; (б) — конфигурация с включенными группами -ОН (1) и -OD (2).



Рис. 8. Распределение энергии абсорбированных форстеритом гидроксильных групп -ОН и -OD.

которых могут находиться гидроксильные группы: 2 гидроксила $[-\text{OH}]^{-1}$ и 2 гидроксила $[-\text{OD}]^{-1}$.

После получения 3D атомистической структуры форстерита с абсорбированными изотопами воды ($[-\text{OH}]^{-1}$ и $[-\text{OD}]^{-1}$) переходим к вычислениям результирующего ИК-спектра, оптических и термодинамических свойств с помощью программного модуля CASTEP. По оси ординат на графике (рис. 9) отражено интегральное представление интенсивности спектра поглощения «влажного» форстерита. Полуширина огибающих $\sigma = 50 \text{ см}^{-1}$.

Вычисленный показатель преломления, соответствующий используемой 3D атомистической структуре форстерита с абсорбированными изотопами воды ($[-\text{OH}]^{-1}$ и $[-\text{OD}]^{-1}$), показан на рис. 10.

Помимо равной, термодинамически обусловленной, абсорбции изотопов воды кристаллической ячейкой форстерита, возможны ситуации, когда поглощается преимущественно только та или иная изотопная форма гидроксила. Поэтому также необходимо рассчитать спектральные характеристики кристаллических

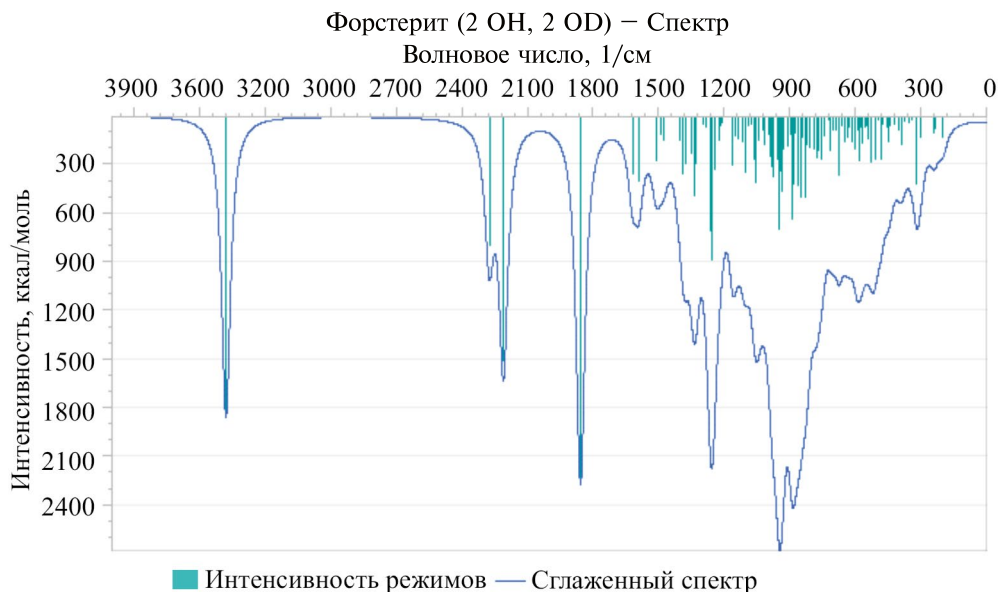


Рис. 9. Моды колебаний и ИК-спектр поглощения форстерита с адсорбированными гидроксильными группами -ОН и -OD.

ячеек, включающих либо только четыре гидроксильные группы -ОН, либо только четыре группы -OD. Результаты расчетов ИК-спектров и оптических свойств для адсорбированных таким образом -ОН или -OD гидроксидов представлены на рис. 11.

Показатель отражения при нормальном падении и больших (по сравнению с длиной волны)

минеральных зернах может быть описан уравнением Френеля следующим образом

$$R = \frac{[(n - 1)^2 + k^2]}{[(n + 1)^2 + k^2]} \quad (4)$$

Лабораторные спектры зеркального отражения с углами падения и появления менее $\sim 15^\circ$ могут быть хорошо смоделированы с использованием этого простого соотношения. При

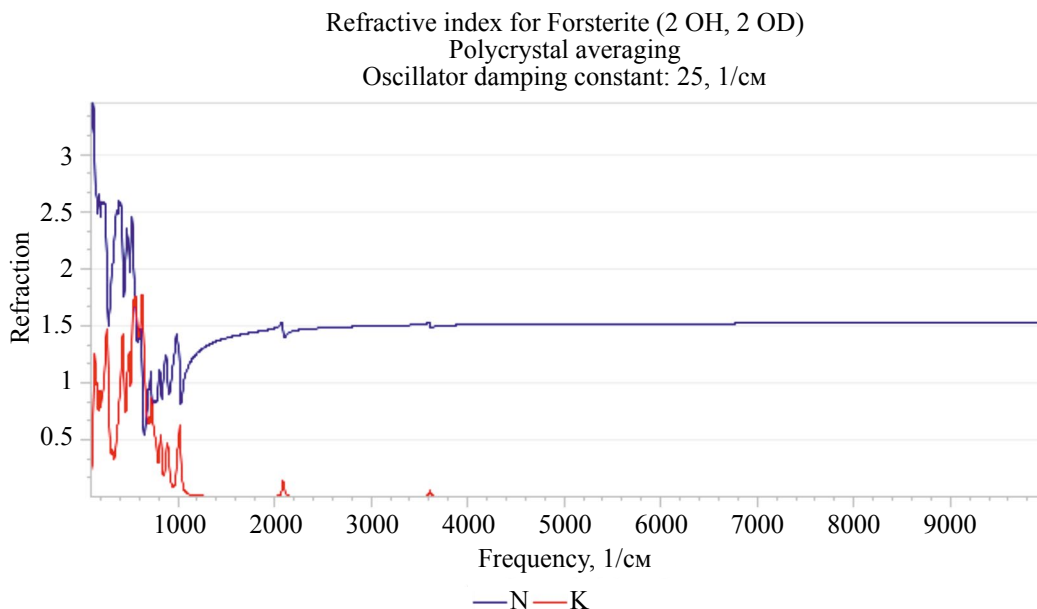


Рис. 10. Показатель преломления форстерита с адсорбированными гидроксильными группами -ОН и -OD: n — реальная часть, k — мнимая часть.

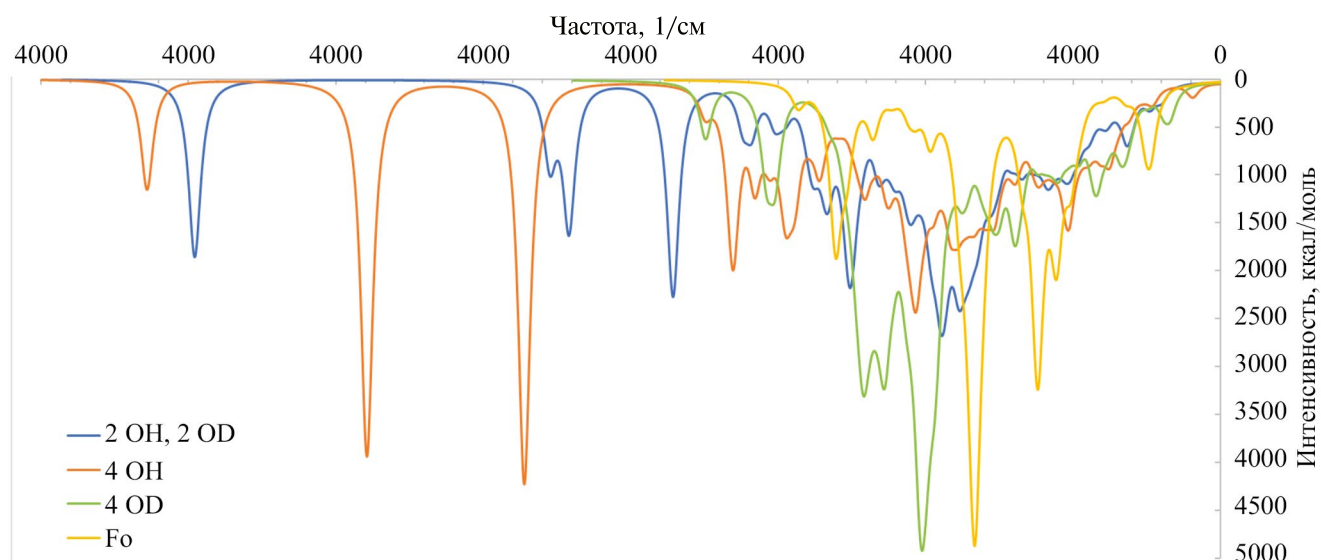


Рис. 11. Рассчитанные ИК-спектры форстерита с различными изотопологами абсорбированных гидроксильных групп: красная линия — только -ОН, зеленая линия — только -OD.

больших углах падения коэффициент отражения описывается гораздо более сложным набором уравнений [20].

Общий ИК-спектр показывает, что с увеличением содержания водорода D/H линии поглощения смещаются в область меньших волновых чисел (рис. 12). Из-за разницы в массе колебания связи O-H происходят более интенсивно по сравнению со связью O-D. При постепенном увеличении количества D колебания гидроксильных связей становятся менее интенсивными, а интенсивность собственных колебаний

связей в кристаллической ячейке форстерита увеличивается, что делает спектр более выраженным в области 500...1400 см^{-1} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дефекты оливина

В общем случае, микропримеси могут быть включены в решетку оливина в виде ионов, если они удовлетворяют ряду критериев. Во-первых, участок решетки должен быть свободен

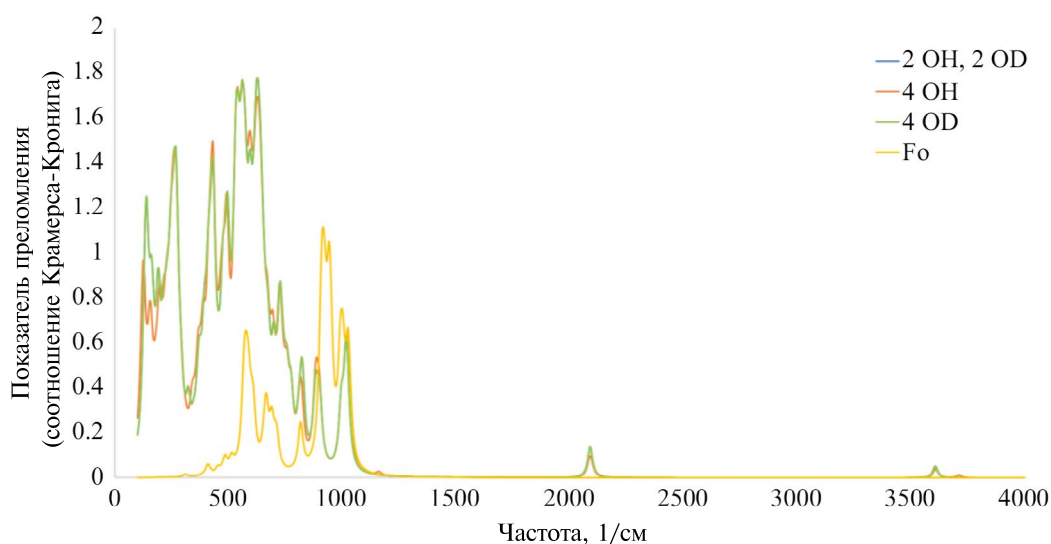


Рис. 12. Показатель отражения форстерита с абсорбированными гидроксильными группами -ОН и -OD.

и допускать замену — это может быть одна из обычно занятых позиций или позиция между узлами (что в широком смысле означает любое вакантное положение в кристаллической решетке). В Mg_2SiO_4 (форстерит) существующие три типа центров обозначаются как М (металл), Si и O; которые заняты Mg^{2+} , Si^{4+} и O^{2-} соответственно. Размер замещающего иона должен быть достаточно близок иону, который он замещает, или размеру области между узлами, чтобы обеспечить возможность его включения, не приводя к чрезмерному искажению кристаллической решетки. Такой подход использует модель деформации решетки [25]. В целом, ионы с ионным радиусом $\sim 0.75 \text{ \AA}$ комфортно размещаются в октаэдрических М-позициях в оливине — ионные радиусы Mg^{2+} и Fe^{2+} составляют $0.72 \text{ \AA}$ и $0.78 \text{ \AA}$ соответственно.

Во-вторых, включение замещающего иона должно быть каким-то образом сбалансировано по заряду — любой избыток или недостаток заряда, связанный с включением примесного микроэлемента, должен быть компенсирован. Это означает, что, например, ион $3+$ может заменить ион $2+$, если один положительный заряд удален в другом месте. Эта компенсация заряда может быть локальной, что означает, что заряды нейтральны в пределах очень небольшой области (в пределах нескольких соседних позиций в кристаллической решетке), или может происходить в более широкой области. Для иона H^+ существует множество возможностей для баланса заряда [26], например

- два межузловых $1+$, вакансии М-позиции;
- две $1+$ связи с ионом O^{2-} , вакансии М-позиции;
- четыре $1+$ связи с ионом O^{2-} , вакансии Si-позиции.

Термин «вакансия» используется здесь для широкого описания любой позиции, которая обычно была бы занята, например, «вакансия М-позиции» образуется в структуре Mg_2SiO_4 путем удаления одного катиона Mg^{2+} из М-позиции.

В результате расчетов модуля ALT был выбран вариант «дефектной» конфигурации форстерита, когда два H^+ формируют связи с ионом O^{2-} , замещая отсутствующий катион Mg^{2+} вакантной М-позиции. Известно, что природный оливин из авачитов содержит такого рода дефекты и это отражается в его ИК-спектре поглощения в виде линий $3525\text{--}3575 \text{ см}^{-1}$ [23]. В целом,

это соответствует нашим расчетам ИК-спектров для модельного форстерита (рис. 9).

Данные лунных миссий

Космический аппарат «Чандраян-1» был введен на полярную орбиту вокруг Луны 8.XI.2008 и проводил измерения более девяти месяцев, до 16.VIII.2009 [27]. Одним из приборов на его борту был Lunar Mineralogy Mapper (M3), спектрометр, который измерял поток, отраженный и испускаемый лунной поверхностью в спектральном диапазоне примерно от 0.406 до 2.991 мкм . Одно из важных открытий, сделанных M3, — свидетельство широкого распространения гидроксильной группы $-\text{OH}$ и молекулярной воды H_2O на поверхности Луны [28]. Этот факт был выявлен при анализе характеристик поглощения в спектре отражения в диапазоне от 2.8 до 3 мкм , вплоть до длинноволнового предела покрытия M3. В частности, ИК-спектры кратера Буллиальд показали, что центральный пик кратера значительно обогащен гидроксидом по сравнению с его окрестностями, что указывает на наличие воды в магматических породах Луны [29]. Согласно измерениям M3, поглощение в средней ИК-области, характерное для $\text{OH} / \text{H}_2\text{O}$, было широко распространенным и наиболее сильным в более холодных высоких широтах.

Чтобы прояснить обнаруженные явления, NASA совместно с DLR запустило в 2020 г. стратосферную обсерваторию инфракрасной астрономии (SOFIA) на базе самолета Boeing 747SP, модифицированного для перевозки 2.7-метрового телескопа-рефлектора. Полет в стратосфере на высоте $13\text{--}15 \text{ км}$ позволял ИК-обсерватории SOFIA находиться выше подавляющей части (99%) земной атмосферы, блокирующей инфракрасное излучение. В частности, SOFIA впервые подтвердила наличие воды на освещенной солнцем поверхности Луны [30]. Это открытие указывает на то, что вода может быть распределена по всей поверхности Луны, а не ограничена холодными, затененными местами. В частности, SOFIA обнаружила следы молекулярной воды (H_2O) в кратере Клавий (южное полушарие видимой стороны, рис. 13), используя длину волны 6.1 мкм (1639 см^{-1}), специфичную именно для молекулярной воды.

Предполагалось, что эта область ИК-спектра характерна для деформационных колебаний молекул воды и не пересекается с полосой поглощения гидроксильной группы, $-\text{OH}$. Оценки для кратера Клавий показали, что вода в концентрациях от 100 до 412 частей на миллион (ppm)

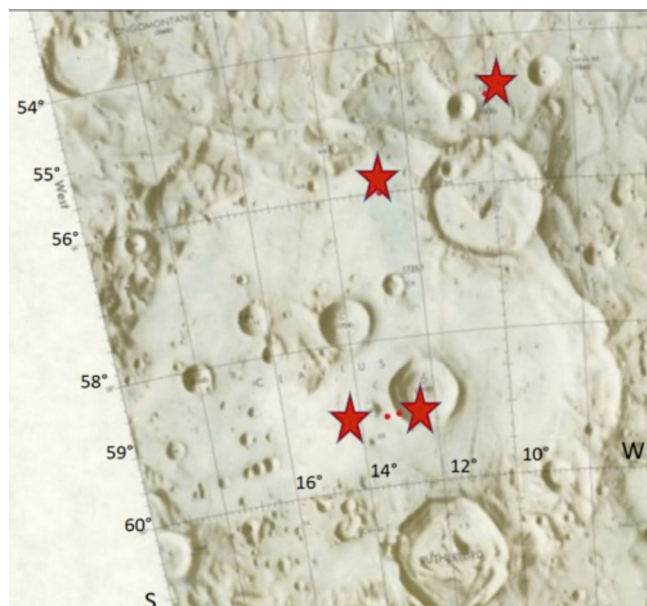


Рис. 13. Точки удаленных измерений SOFIA в лунном кратере Клавий (59° южной широты).

может содержаться в кубическом метре реголита на освещенной поверхности Луны. Предыдущие наблюдения поверхности Луны с использованием метода отражения / поглощения нейтронов также показали присутствие водорода, но не смогли провести различие между молекулярной водой и гидроксильной группой [31]. Эксперименты по надежному ИК-детектированию адсорбированной «легкой» воды в виде пленки на поверхности форстерита, проведенные в настоящем исследовании, показывают такую возможность вплоть до температуры 25°C. «Тяжелая» адсорбированная вода детектируется ИК-спектроскопией гораздо хуже, что связано с более слабыми водородными связями D_2O и атомами кислорода поверхностного слоя оливинов. Видимо, обособленные кластеры «тяжелой» воды следует искать в порах и трещинах минералов, слагающих лунный реголит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Огромный разброс изотопологов воды, доставляемых на Луну экзогенными источниками, ставит важный вопрос оценки ее качества как ресурса. Реакция биосистем на воду может существенно варьироваться в зависимости от изменений в ее изотопном составе. На Земле, в ходе эволюции живых организмов, происходил отбор биохимических процессов с их адаптацией только к одному изотопу, обычно легкому. В организме человека происходит фракционирование

изотопов, сопровождающееся удалением «тяжелых» стабильных изотопов водорода и кислорода из воды. Употребление воды с повышенной концентрацией «тяжелых» изотопов, в частности дейтерия, вызывает выраженные токсические эффекты на уровне организма [32]. В то же время для различных объектов была зарегистрирована положительная биологическая активность воды с пониженным, по сравнению с природным, содержанием тяжелых изотопологов, в частности дейтерия и кислорода-18.

Систематические исследования, проводимые в Исследовательском центре Института медико-биологических проблем РАН по созданию среды обитания космонавтов с оптимальным изотопным составом биогенных химических элементов, показывают, что вода с пониженным по сравнению с природным содержанием молекул «тяжелых» изотопов является необходимым компонентом системы жизнеобеспечения космонавтов в течение длительного времени полета [33]. Что касается Луны, то это имеет особое значение для долгосрочной работы людей на планируемой международной лунной исследовательской станции (ILRS). Помимо питьевой воды, команде космонавтов понадобится «легкая» вода для гидропоники. Доставлять ее с Земли в больших количествах было бы нецелесообразно. Таким образом, прежде чем извлечь, необходимо будет надежно анализировать изотопный состав воды в окружающем будущую лунную базу реголите.

Проведенные расчеты показали, что оливины слабо удерживают молекулярную воду в своей кристаллической структуре, и поэтому внедрение протонов солнечным ветром в течение лунного дня является для них основным, регулярно обновляемым источником водорода в форме —ОН. Как известно, изотопный состав солнечного ветра равен $\delta D = -897\%$ (по стандарту VSMOW), т.е. он содержит в основном протоны. В результате, этот процесс приводит в целом к «легкому» изотопному составу гидроксильных групп оливинов, что подтверждается данными АМС «Чандраян-1». Отмеченная им спектральная особенность поглощения магматических пород Луны в области 2.82 мкм (3546 см^{-1}) соответствует «легкой» изотопной форме —ОН. Данные SOFIA в области 6.1 мкм (1640 см^{-1}) также подтверждают наличие «легкой» воды, адсорбированной на поверхности частиц реголита.

Наличие гидроксильных групп в структуре оливинов предполагает некоторую «дефектность» его кристаллической решетки, а именно отсутствие катионов в М-позициях. В силу

этого, показатель отражения «сухого» форстерита значительно отличается от «влажного», т.е. содержащего группы $-\text{OH}$ / $-\text{OD}$, в областях 100...500, 900...1000 и 2000...2100 см^{-1} из-за дополнительных фоновых мод колебаний «дефектной» кристаллической решетки. При соответствующей настройке, орбитальный AMS, на борту которого установлены спектрометры, работающие в средней и дальней инфракрасной областях, может определять наличие и изотопный состав гидроксильных групп $-\text{OH}$ / $-\text{OD}$ в лунных морских базальтах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РНФ 21-17-00120, <https://rscf.ru/project/21-17-00120/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Charlier B., Grove T.L., Namur O. et al.* Crystallization of the lunar magma ocean and the primordial mantle-crust differentiation of the Moon // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. V. 234. P. 50–69. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.05.006>
2. *Lemelin M., Lucey P.G., Miljković K. et al.* The compositions of the lunar crust and upper mantle: spectral analysis of the inner rings of lunar impact basins // *Planetary and Space Science*. 2019. V. 165. P. 230–243. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2018.10.003>
3. *Hauri E.H., Saal A.E., Nakajima M. et al.* Origin and evolution of water in the Moon's interior // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2017. V. 45. P. 89–111. DOI: 10.1146/annurev-earth-063016-020239
4. *Hagemann R., Niff G., Roth E.* Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW // *Tellus*. 1970. V. 22. Iss. 6. P. 712–715.
5. *Hoefs J.* Stable isotope geochemistry (2nd ed.) // Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, and New York, 1980. 208 p.
6. *Маров М.Я., Инатов С.И.* Процессы миграции в Солнечной системе и их роль в эволюции Земли и планет // *Успехи физических наук*. 2023. Т. 193. № 1. С. 2–32. DOI: 10.3367/UFN.2021.08.039044
7. *Schultz P.H., Thompson R.G., Chen M.N.* The LCROSS cratering experiment // *Science*. 2010. V. 330. Art.ID. 6003. P. 468–472.
8. *Дубинский А.Ю., Попель С.И.* К вопросу об образовании воды в лунном реголите // *Космические исследования*. 2019. Т. 57. № 2. С. 93–98. DOI: 10.1134/S0023420619020043
9. *Stuart B.* Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. John Wiley & Sons Ltd., 2004.
10. *Swanepoel R.* Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon // *J. Physics E. Scientific Instruments*. 1983. V. 16. P. 1214–1221.
11. *Hapke B.* Bidirectional reflectance spectroscopy: 1. Theory // *J. Geophysical Research*. 1981. V. 86. P. 3039–3054.
12. *Shkuratov Y.G., Starukhina L.V., Hoffmann H. et al.* A model of spectral albedo of particulate surfaces: Implications for optical properties of the Moon // *Icarus*. 1999. V. 137. P. 235–246.
13. *Spitzer W.G., Kleinman D.A.* Infrared lattice bands of quartz // *Physical Review*. 1961. V. 121. P. 1324–1335.
14. *Воропаев С.А., Душенко Н.В., Федулов В.С. и др.* Особенности дегазации углистого хондрита Allende (CV3) при температурах 200–800° С // *Астрономический Вестник*. 2023. Т. 57. № 6. С. 583–594. <https://doi.org/10.31857/S0320930X23050079>
15. *Розенберг Г.В.* Физические основы спектроскопии светорассеивающих веществ // *Успехи физических наук*. 1967. Т. 91. № 4. С. 569–608.
16. *Adams J.B.* Visible and near-infrared diffuse reflectance spectra of pyroxenes as applied to remote sensing of solid objects in the Solar System // *J. Geophys. Res.* 1974. V. 79. P. 4829–4836.
17. *Charette M.P., McCord T.B., Pieters C.M. et al.* Application of remote spectral reflectance measurements to lunar geology, classification and determination of titanium content of lunar soils // *J. Geophys. Res.* 1974. V. 79. P. 1605–1613.
18. *Salisbury J.W., Walter L.S.* Thermal infrared (2.5–13.5 μm) spectroscopic remote sensing of igneous rock types on particulate planetary surfaces // *J. Geophysical Research*. 1989. V. 94. P. 9192–9202.
19. *de Vries B.L., Acke B., Blommaert J. et al.* Comet like mineralogy of olivine crystals in an extrasolar proto-Kuiper belt // *Nature*. 2012. V. 490. P. 74–76. <http://dx.doi.org/10.1038/nature11469>.
20. *Mustard J.F., Glotch T.D.* Theory of reflectance and emittance spectroscopy of geologic materials in the visible and infrared regions // *Remote Compositional Analysis*. Cambridge: Cambridge University Press, 2019. P. 21–41. <http://dx.doi.org/10.1017/9781316888872.004>
21. *Koeppen W.C., Hamilton V.E.* Global distribution, composition, and abundance of olivine on the surface of Mars from thermal infrared data // *J. Geophysical Research: Planets*, 2008. V. 113(E5). P. 1244–1256.
22. *Wong A., Shi L., Auchetti R. et al.* Heavy snow: IR spectroscopy of isotope mixed crystalline water ice // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 4878–4993. DOI: 10.1039/c5cp06756a
23. *Портнягин М.В., Плечов П.Ю., Мамвеев С.В. и др.* Петрология «авачитов» - высокомагнезиальных

- базальтов Авачинского вулкана (Камчатка). I. Общая характеристика, состав пород и минералов // Петрология. 2005. Т. 13. № 2. С. 115–138.
24. *Clark S.J., Segall M.D., Piekard C.J.* First principles methods using CASTEP // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2005. V. 220. P. 567–570. <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>
25. *Blundy J., Wood B.* Prediction of crystal–melt partition coefficients from elastic moduli // *Nature*. 1994. V. 372. P. 452–454.
26. *Demouchy S., Alard O.* Hydrogen, trace, and ultra-trace element distribution in natural olivines // *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 2021. V. 76. P. 26–37. DOI:10.1007/s00410-021-01778-5
27. *Goswami J.N., Annadurai M.* Chandrayaan-1 mission to the Moon // *Acta Astronaut.* 2008. V. 63. Iss. 10. P. 1215–1220.
28. *Pieters C.M., Goswami J., Clark R.N. et al.* Character and spatial distribution of OH/H₂O on the surface of the Moon seen by M3 on Chandrayaan-1 // *Science*. 2009. V. 326. P. 568–572. DOI: 10.1126/science.1178658
29. *Klima R., Cahill J., Hagerty J. et al.* Remote detection of magmatic water in Bullialdus Crater on the Moon // *Nature Geoscience*. 2013. V. 6. P. 737–741. DOI: 10.1038/ngeo1909
30. *Honniball C.I., Lucey C.G., Li S. et al.* Molecular water detected on the sunlit Moon by SOFIA // *Nature Astronomy*. 2021. V. 5. P. 121–127. DOI: 10.1038/s41550-020-01222-x
31. *Mitrofanov I. G., Bartelset A., Bobrovniksky Y.I. et al.* Lunar exploration neutron detector for the NASA lunar reconnaissance orbiter // *Space Sci. Rev.* 2010. V. 150. P. 183–207. DOI: 10.1007/s11214-009-9608-4
32. *Денько Е. И.* Влияние тяжелой воды (D₂O) на клетки животных, растений и микроорганизмы // *Успехи биологических наук*. 1970. Т. 70. № 4. С. 41–53.
33. *Sinyak Y., Grigoriev A., Gaydadimov V. et al.* Deuterium-free water (¹H₂O) in complex life-support systems of long-term space missions // *Acta Astronautica*. 2003. V. 52. Art. ID. 575.