

УДК 520.6.07

АНАЛИЗ ВОДЫ В РЕГОЛИТЕ ЛУНЫ С ПОМОЩЬЮ ПРИБОРА ЛАЗМА-ЛР В ХОДЕ МИССИИ ЛУНА-27

© 2024 г. А. Е. Чумиков^а, В. С. Чепцов^{а,*}, Т. А. Абраамян^а

^аИнститут космических исследований РАН, Москва, Россия

*e-mail: cheptcov.vladimir@gmail.com

Поступила в редакцию 21.12.21023 г.

После доработки 11.01.2024 г.

Принята к публикации 17.02.2024 г.

Определение концентраций воды в полярных областях Луны является одной из приоритетных задач ряда космических миссий и, в частности, миссии Луна-27. В состав комплекса научной аппаратуры космического аппарата Луна-27 входит времяпролетный масс-спектрометр с лазерной ионизацией ЛАЗМА-ЛР, основной задачей которого является анализ элементного состава реголита в месте посадки. Конструкция и конфигурация летного прибора адаптирована для анализа реголита и изначально не предназначалась для исследования летучих соединений. Тем не менее, в связи с важностью задачи определения содержания воды в реголите, нами рассмотрены некоторые подходы к анализу образцов в ходе лунных миссий и оценена применимость ЛАЗМА-ЛР и метода масс-спектрометрии с лазерной ионизацией в целом для выявления воды в реголите. Установлено, что с помощью данного прибора возможно обнаружение воды в реголите, в том числе с определением ее состояния (химически связанная и не связанная вода). При этом для проведения анализа критически важны условия отбора проб реголита и доставки его в грунтоприемное устройство прибора, так как в условиях лунной поверхности возможна сублимация льда до анализа проб. Разработанная методика обладает преимуществами по сравнению с некоторыми другими методами анализа воды и/или льда, применяемыми в космических экспериментах, и может быть применена при исследовании ряда планет и тел Солнечной системы.

Ключевые слова: лазерная ионизационная масс-спектрометрия, времяпролетная масс-спектрометрия, элементный анализ, ЛАЗМА, лед, водород

DOI: 10.31857/S0320930X24050036, EDN: LTOCVI

ВВЕДЕНИЕ

Изучение Южной полярной области Луны является одной из приоритетных задач современных космических исследований (Djachkova и др., 2017; Bagla, 2018; Lemelin и др., 2021; NASA, 2020; Padma, 2023). Это обусловлено наличием постоянно затененных областей, в которых могут сохраняться летучие вещества, благодаря чему эта область является как ценным объектом для изучения, так и рассматривается в качестве перспективного региона для посадки

пилотируемых миссий и создания лунных баз (Lemelin и др., 2021; NASA, 2020; Jia и др., 2022). Также немаловажна возможность обнаружения ряда минеральных ресурсов, включая редкоземельные элементы (McLeod, Krekeler, 2017; Jia и др., 2022).

Одним из важнейших ресурсов и уникальным объектом для фундаментальных исследований является вода, и данные орбитальных аппаратов позволяют предполагать наличие обширных запасов льда в районе Южного полюса (Mitrofanov и др., 2010; Tartèse и др., 2019). Однако оценки

количества воды в реголите значительно разнятся. Так, по данным нейтронного детектора LEND и по результатам эксперимента LCROSS содержание H_2O составляет около 4–6% (Mitrofanov и др., 2010; Colaprete и др., 2010). Измерения с помощью УФ-спектроскопии свидетельствуют о наличии воды в концентрациях от 0.1 до 10% (Tartèse и др., 2019). По данным ИК-спектроскопии предполагается наличие участков с содержанием H_2O до 30% (Li и др., 2018). Кроме того, неизвестно, в какой форме находится вода. Вода может быть представлена линзами льда, смесью льда с реголитом, в виде тонких пленок на поверхности минеральных частиц, водяного пара в поровом пространстве реголита, или же в химически связанном виде в составе минералов (Tartèse и др., 2019; Anand и др., 2014; Li и др., 2023). Также в реголите присутствует водород, имплантированный солнечным ветром, наличие которого по данным дистанционных измерений может быть интерпретировано как наличие воды (Starukhina, Shkuratov, 2000; Xu и др., 2022).

Данные о количестве и формах воды в реголите важны как для установления условий формирования Земли и изучения процессов эволюции Солнечной системы, так и для их использования в ходе будущих миссий по освоению Луны (Lemelin и др., 2014; Mitrofanov и др., 2021). В связи с этим в задачи космической миссии Луна-27, запуск которой запланирован на 2028 г., входит оценка содержания воды в реголите (Djachkova и др., 2022). На борту космического аппарата (КА) будут установлены активный детектор нейтронов и гамма-лучей АДРОН-ЛР (Golovin и др., 2021) и инфракрасный спектрометр ЛИС (Mantsevich и др., 2021). Указанные приборы способны проводить анализ содержания водорода в реголите и оценку степени и формы гидратации (ОН, связанная вода, лед) реголита в окрестностях КА. Таким образом, на борту КА имеются приборы, предназначенные для поиска воды и определения ее количества на месте посадки. Тем не менее ввиду важности этой задачи необходимо рассмотрение возможностей получения дополнительных данных о воде в реголите с помощью других приборов, установленных на борту КА.

В состав комплекса научной аппаратуры (КНА) КА Луна-27 входит времяпролетный масс-спектрометр с лазерной ионизацией ЛАЗМА-ЛР, основной задачей которого является анализ элементного состава реголита в месте посадки (Chumikov и др., 2021a; 2021b). Прибор был разработан для анализа твердых образцов,

и его использование для анализа летучих соединений не предполагалось. Конструкция и конфигурация летного прибора адаптированы для анализа реголита; в частности, оптическая схема обеспечивает получение энергии лазерного излучения в диапазоне, оптимальном для ионизации образцов реголита, а в алгоритмы работы прибора заложена автоматическая регулировка энергии лазера, способствующая одновременной регистрации всех порообразующих элементов (Chumikov и др., 2021b; 2023) в номинальном режиме. В то же время, поскольку прибор проводит анализ элементного состава пробы в диапазоне 1–250 а. е. м, то можно рассматривать возможность обнаружения воды путем регистрации ионов водорода. Тем не менее данная возможность ранее не исследовалась, и методика определения концентрации воды в реголите с помощью времяпролетной масс-спектрометрии с лазерной ионизацией не прорабатывалась.

Целью данной работы являлась оценка применимости масс-спектрометрии с лазерной ионизацией (и, в частности, прибора ЛАЗМА-ЛР) для обнаружения воды в реголите Луны и проработка методических подходов к анализу.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Принцип работы и некоторые характеристики масс-спектрометра ЛАЗМА-ЛР

Времяпролетный масс-спектрометр с лазерной ионизацией ЛАЗМА-ЛР был подробно описан ранее (Chumikov и др., 2021a; 2021b). Принцип работы прибора заключается в ионизации и атомизации вещества пробы с помощью 7 нс импульса Nd:YAG лазера ($\lambda = 1064$ нм) с плотностью мощности $\sim 10^9$ Вт/см² в лазерном пятне диаметром около 30 мкм. Образующиеся ионы выбрасываются в виде плазменного факела и в режиме свободного разлета попадают во времяпролетный масс-анализатор, где разделяются по времени пролета (рис. 1). Разделенные во времени ионы, после их отражения в тормозящем поле электростатического рефлектора, регистрируются вторично-электронным умножителем. Далее, после обработки аналого-цифровым преобразователем, сигнал сохраняется в памяти прибора в виде одиночного спектра. По времени пролета ионов и интенсивности сигнала можно определить массу ионов и их относительные концентрации, и на основании этих данных установить химический, включая элементный

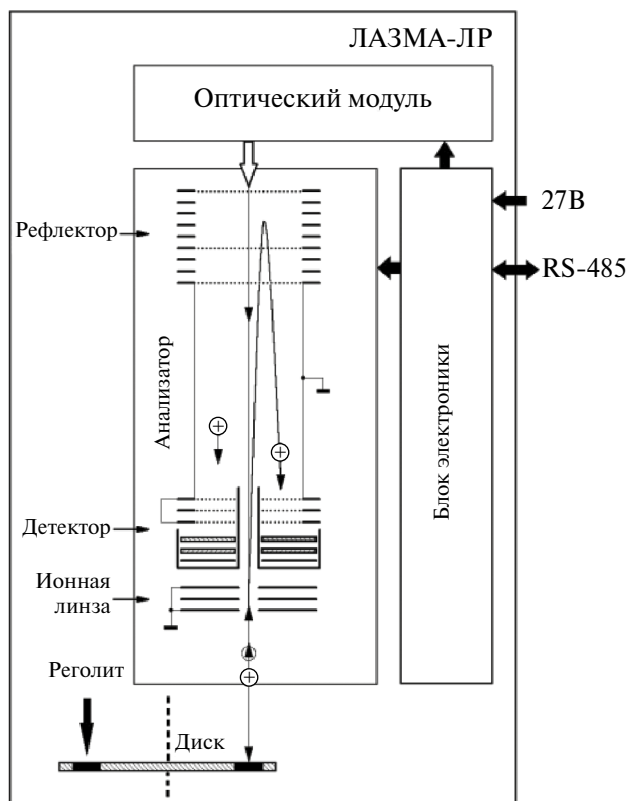


Рис. 1. Функциональная схема прибора ЛАЗМА-ЛР (Chumikov и др., 2020).

и изотопный, состав мишени (Managadze и др., 2010; 2017).

Для проведения исследования использовался лабораторный масс-спектрометр ЛАЗМА, аналогичный летному масс-спектрометру ЛАЗМА-ЛР в аналитической части прибора. Отличия между другими модулями приборов, существенные для проведения экспериментов и интерпретации результатов, описаны ниже.

В летной конфигурации прибора образец для анализа загружается манипулятором в грунтоприемное устройство, представляющее собой вращающийся диск, при повороте которого образец доставляется в область воздействия лазерного излучения.

В оптическом модуле летного прибора установлен нейтральный оптический фильтр НСЗ, регулирующий энергию излучения для получения в пятне фокусировки энергий в диапазоне, оптимальном для анализа пород и реголита (Chumikov и др., 2021b). При превышении энергий данного диапазона происходит двукратная и/или многократная ионизация атомов при анализе пород, а ослабления излучения только

за счет аттенюатора недостаточно для получения спектров с однократной ионизацией, что обуславливает необходимость установки дополнительного нейтрального фильтра в летном приборе. В лабораторном приборе возможна регулировка энергий лазерного излучения в более широком диапазоне в связи с возможностью замены или удаления оптического фильтра.

Лазер, использованный в лабораторном приборе, по своим параметрам являлся полным аналогом лазера, установленного в летном приборе (Chumikov и др., 2021b). В отличие от летного, данный лазер был доработан до двухимпульсного режима генерации. Это было сделано для более корректного воспроизведения взаимодействия лазерного излучения с образцом в условиях Луны. В отличие от Луны (в земных условиях), на поверхности мишени в ходе эксперимента возможно осаждение паров из атмосферы, а в вакууме — паров масел. Поэтому первый импульс лазера очищал поверхность от посторонних загрязнений, а второй взаимодействовал с очищенной мишенью. Задержка между импульсами составляла 100–200 мкс, что на три-четыре порядка меньше, чем длительность восстановления слоя загрязнений (Volkov и др., 2003).

Анализ водяного льда

На первом этапе работы исследовалась применимость лазерного масс-спектрометрического метода и прибора ЛАЗМА-ЛР для прямого анализа образца в виде ледовой матрицы. Для этого в вакуумную камеру масс-спектрометра был установлен элемент Пельтье К4-65-0.6/0.9 (МГНПП «ОСТЕРМ», Россия) со следующими техническими характеристиками: высота 9.1 ± 0.2 мм, размеры горячей стороны 10.0×7.3 мм, размеры холодной стороны 3.0×3.0 мм, сопротивление 3.8 ± 0.4 Ом, максимальная разность температур сторон ≥ 110 К. Холодная сторона была покрыта гальваническим золотом для предотвращения каких-либо химических реакций с мишенью. Горячая сторона в ходе эксперимента дополнительно охлаждалась с помощью охлаждающей жидкости — антифриза G12, предварительно охлажденного до температуры -5°C . Автоматическим дозатором на холодную поверхность элемента Пельтье наносилась капля дистиллированной воды объемом 10 мкл и далее замораживалась. После этого образец помещался в вакуумную камеру, которая откачивалась до давления 4×10^{-6} торр.

Из одной точки воздействия лазерного излучения на ледяную матрицу снималось 5–10 спектров, после чего осуществлялось перемещение лазерного пятна по поверхности. В ходе эксперимента снималось несколько серий спектров при постепенном понижении энергии лазерного излучения от максимально возможной энергии (17 мДж) до энергии, при которой удавалось стабильно получать номинальные по разрешению и зарядовому составу спектры. Как указано выше, лазер работал в двухимпульсном режиме, первым выстрелом очищая поверхность мишени от загрязнений. Для анализа использовались массовые спектры, полученные при втором импульсе лазера. В ходе этих экспериментов оптический фильтр лазерного излучения не устанавливался.

Для оценки возможности анализа водяного льда с примесями был приготовлен 1% коллоидный раствор гидрида титана (TiH_2) в дистиллированной воде. Выбор гидрида титана в качестве примеси обусловлен простотой идентификации титана в массовых спектрах. Раствор гидрида титана был заморожен на элементе Пельтье, аналогично экспериментам с чистым льдом, и были сняты серии спектров. На масс-спектрометре был дополнительно установлен оптический фильтр из нейтрального стекла марки НСЗ, т.е. конфигурация прибора соответствовала летной.

Анализ моделей реголита со льдом

Для оценки применимости прибора ЛАЗ-МА-ЛР для анализа воды (льда) в составе реголита проводились эксперименты с использованием изотопной метки. В первой серии экспериментов в порошок Fe_3O_4 вводили дейтерированную воду (D_2O) в концентрациях от 0.5% до 40%, образец помещали в вакуумную камеру, охлаждали с помощью описанного выше элемента Пельтье и анализировали с помощью прибора в летной конфигурации (т.е. с фильтром НСЗ в оптической схеме). Затем снимали серии спектров с интервалами около часа для оценки изменения концентрации дейтерия вследствие сублимации льда. В ходе этих экспериментов проводился подбор оптимальной энергии лазера для проведения анализа, оценивалась возможность обнаружения дейтерия в образце и концентрации дейтерия, которые могут быть зарегистрированы.

Для оценки динамики концентрации дейтерия в ходе сублимации льда и изучения

зависимости интенсивности сигнала от концентрации тяжелой воды и состава мишени была проведена вторая серия экспериментов. В качестве моделей реголита были использованы порошок Fe_3O_4 и стандарт имитатора лунного реголита JSC-1 (McKay и др., 1994). Аналог реголита JSC-1 был предварительно измельчен с помощью планетарной мельницы до размера частиц <1 мкм. Порошок Fe_3O_4 и/или аналог JSC-1 увлажняли смесью дистиллированной воды и тяжелой воды до влажности 20% в трех вариантах: для получения содержания D_2O в образце, равном 0.5%, 2% и 5%. Увлажнение смесью H_2O и D_2O (вместо увлажнения с помощью только D_2O) проводилось для равномерного распределения дейтерия в образцах, что особенно важно при проведении микроанализа. Образец помещался в вакуумную камеру масс-спектрометра, далее снимали серии спектров с интервалами около часа для оценки изменения концентрации дейтерия.

В связи с возможной регистрацией молекулярных ионов H_2 , синтезирующегося из H_2O и/или из масел, присутствующих в вакуумной системе, была проведена серия экспериментов по анализу образцов, аналогичных указанным выше, но без внесения D_2O . Таким образом измерялась “фоновая” концентрация ионов с $m/z = 2$ (маскирующих сигнал дейтерия), которая в дальнейшем использовалась при расчете концентрации дейтерия. Концентрации дейтерия рассчитывались как отношение площади массовых пиков дейтерия к суммарной площади всех массовых пиков в спектре, т.е. коэффициенты относительной чувствительности для различных элементов не применялись.

Эксперименты по анализу динамики концентрации тяжелого льда в составе моделей реголита проводились при комнатной температуре (без включения элемента Пельтье), так как при отрицательных температурах длительность полной сублимации льда в условиях эксперимента занимала слишком длительное время.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возможность масс-спектрометрического анализа чистого водяного льда

Несмотря на то, что лед подобен другим твердым веществам, при его анализе методом масс-спектрометрии с лазерной ионизацией теоретически могут возникнуть сложности,

связанные с взаимодействием лазерного излучения с пробой. Так, при прозрачной или почти прозрачной для лазерного излучения пробе (например, стекло, чистый водяной лед, некоторые виды пластика), практически отсутствует механизм эффективного поглощения энергии лазерного излучения поверхностью, в сравнении с взаимодействием с непрозрачными для лазерного излучения образцами (Pavlov и др., 2011; Schou и др., 2008; Markovits и др., 2013). Таким образом, механизм ионообразования при анализе прозрачных образцов подобен оптическому пробою в газах. В этом случае для ионизации образца требуется значительно более высокая пороговая плотность мощности излучения (Pavlov и др., 2011; Jeffries и др., 1995), что, в свою очередь, фактически ведет к невозможности управляемого контроля образовавшейся плазмы. Таким образом, при анализе ледовой матрицы методом масс-спектрометрии с лазерной ионизацией может возникнуть ситуация, в которой при нормальной рабочей энергии лазера будет отсутствовать ионизация пробы, а при повышенной плотности мощности лавинный ионный поток, содержащий в том числе многозарядные ионы, вызовет перегрузку анализатора масс-спектрометра и, соответственно, приведет

к невозможности получения корректных массовых спектров.

На начальном этапе, при максимальной энергии лазера 15–17 мДж в массовых спектрах ледовой матрицы наблюдалась сильная перегрузка, вызванная избыточной плотностью мощности лазерного излучения вплоть до получения многократно ионизованных массовых пиков кислорода. При уменьшении энергии лазерного излучения до 9–10 мДж были зарегистрированы спектры, в которых присутствовали только массовые пики водорода и кислорода (рис. 2). При первом выстреле лазера, в отличие от второго выстрела в двухимпульсном режиме, наряду с пиками кислорода и водорода всегда присутствовал углерод, что может быть объяснено конденсацией паров масел на поверхность ледяной капли в вакуумной камере. Наличие углерода в первом спектре и его отсутствие во втором демонстрирует, что поверхность льда в ходе эксперимента полностью очищалась от конденсирующихся на ней веществ первым импульсом лазера. Таким образом, второй импульс лазерного излучения взаимодействовал непосредственно с ледяной матрицей.

Проведенные эксперименты показали, что метод масс-спектрометрии с лазерной

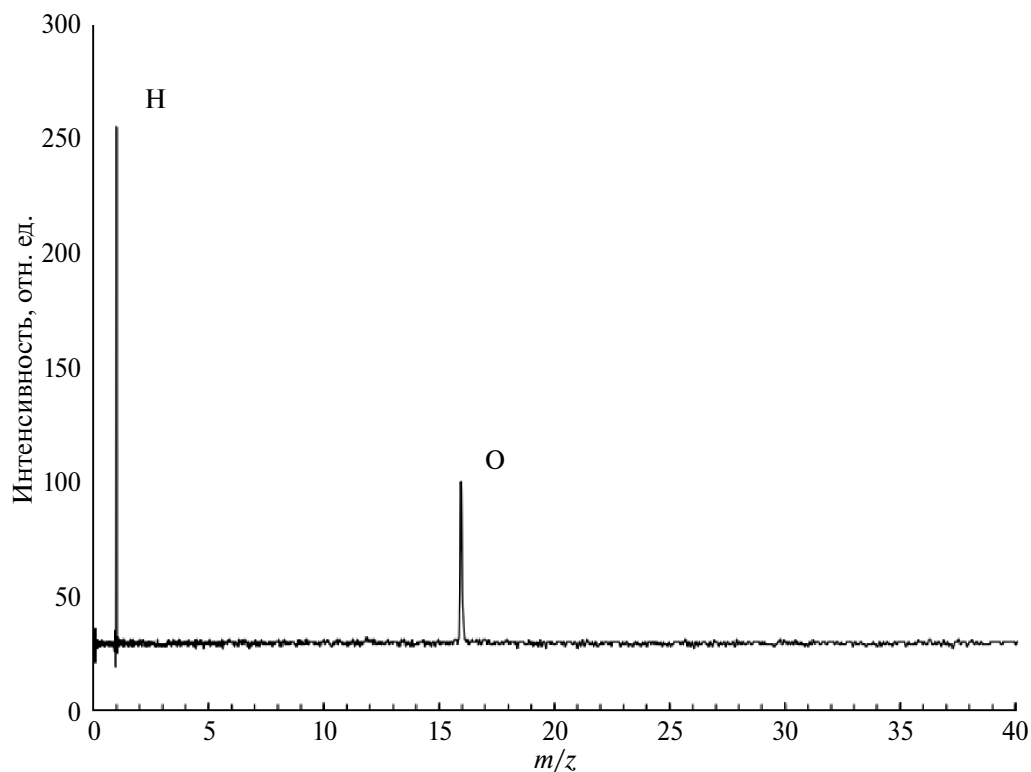


Рис. 2. Массовый спектр чистого водяного льда.

ионизацией применим для анализа ледяной матрицы и теоретически может быть распространен на другие образцы, например, CO_2 лед. Энергии лазера лабораторного прибора было достаточно для получения спектров и анализа элементного состава льда. Однако лабораторный и летный приборы отличаются по энергетическим характеристикам лазерного излучения (рис. 3). Упомянутые выше массовые спектры чистого водяного льда были получены при энергиях не ниже 9 мДж, которые достигаются при отсутствии нейтрального фильтра в конфигурации прибора. В летной конфигурации такие энергии не достигаются (кривая 3 на рис. 3). Таким образом, энергии лазера на выходе оптического модуля в летной конфигурации прибора будет недостаточно для ионизации чистой ледяной матрицы.

Однако маловероятно обнаружение на поверхности Луны абсолютно чистого льда — предположительно, лед содержит примеси (Siegler и др., 2015; Song и др., 2021), что также подтверждается экспериментальными данными (Song и др., 2021). Также немаловажно, что

вблизи лунной поверхности присутствуют левитирующие пылевые частицы (Colwell и др., 2009; Porre, Horányi, 2010), которые также будут подняты с поверхности при посадке космического аппарата. Очевидно, в ходе загрузки образца в грунтоприемное устройство прибора ЛАЗМА-ЛР некоторое количество этой пыли может загрязнить образец. В связи с этим можно предположить, что примеси в составе льда могут сыграть роль сенситизаторов, что позволит провести анализ льда при меньших пороговых значениях интенсивности лазерного излучения. Для проверки этой гипотезы была проведена серия экспериментов со льдом с добавлением примесей.

Возможность масс-спектрометрического анализа водяного льда с примесями с помощью прибора ЛАЗМА-ЛР

При энергии лазера около 1.5 мДж были получены спектры льда с примесью 1% TiH_2 (рис. 4). Эта энергия (кривая 4 на рис. 3) находится за пределами диапазона, оптимального для

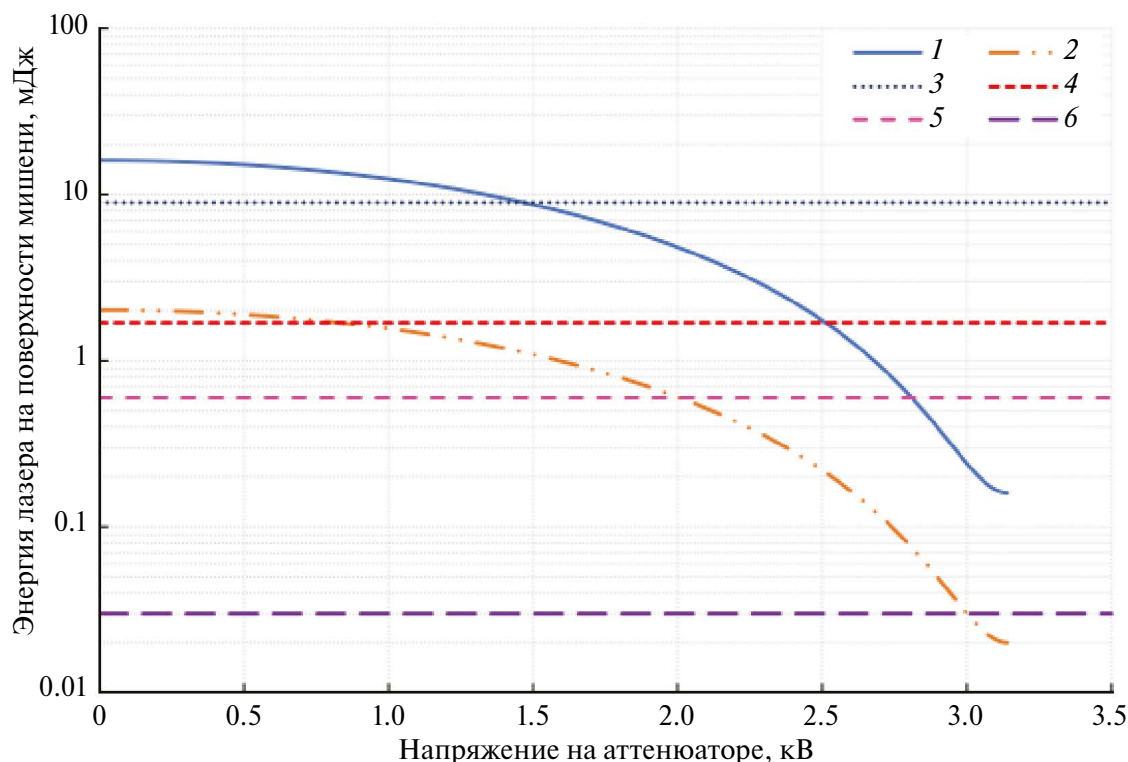


Рис. 3. Энергетические характеристики лазерного излучения на поверхности мишени: 1 — энергия лазерного излучения без нейтрального фильтра НСЗ; 2 — энергия лазерного излучения с нейтральным фильтром НСЗ; 3 — уровень энергии, необходимый для ионизации чистого льда; 4 — уровень энергии, необходимый для ионизации льда с примесью 1% TiH_2 ; 5–6 — зона номинальных энергий, оптимальных для работы с различными породами, в том числе с реголитом Луны.

анализа образцов пород и реголита (кривые 5–6 на рис. 3), однако она достижима в летной конфигурации прибора. Таким образом, установлено, что анализ водяного льда с примесями в летной конфигурации прибора возможен. Следует отметить, что вероятно получение спектров льда и в случае присутствия в нем меньшего количества примесей (или при наличии примесей, хуже поглощающих энергию лазера), так как максимальная энергия лазерного излучения на выходе оптического модуля летного прибора составляет около 2 мДж, что превышает уровень энергии, необходимый для ионизации льда с примесью 1% TiH_2 .

При масс-спектрометрическом анализе загрязненного льда возникает проблема интерпретации данных, так как возможно присутствие в спектре примесей, представляющих собой оксиды, однако при 1% загрязнении льда частота таких спектров довольно низкая. При этом для кислорода характерно образование относительно небольшого количества ионов с энергиями, соответствующими энергетическому диапазону анализатора, т.е. доля ионов (площадь массового пика) кислорода в спектре получается заниженной в сравнении с концентрацией атомов кислорода в образце. Также при анализе кислорода характерен большой разброс результатов

отдельных измерений, что вызвано физическими процессами ионизации кислорода и регистрации его ионов, такими как смещение максимума энергетического распределения из рабочей зоны анализатора, близость порога энергии ионообразования к используемой интенсивности лазерного излучения и др. В целом, подобные эффекты характерны для лазерной ионизационной масс-спектрометрии и наблюдаются для всех элементов с атомной массой легче кислорода (H, C, N и др.) (Tulej и др., 2012; 2015; Wurz и др., 2012; Chumikov и др., 2020). Кроме того, интерпретация спектров льда с примесями в ходе космического эксперимента может осложняться присутствием водорода в кристаллических решетках анализируемых веществ вследствие имплантации протонов солнечного ветра в вещество Луны (Farrell и др., 2015; Tucker и др., 2019; Xu и др., 2022). В связи с этим спектры загрязненного льда (особенно в случае его низкой концентрации) могут быть интерпретированы как спектры оксидов или их смесей. Указанные особенности могут представлять сложности для точной количественной интерпретации полученных данных, однако для качественного анализа они не представляют затруднений. Кроме того, возможно сравнение спектров образца, предположительно содержащего лед,

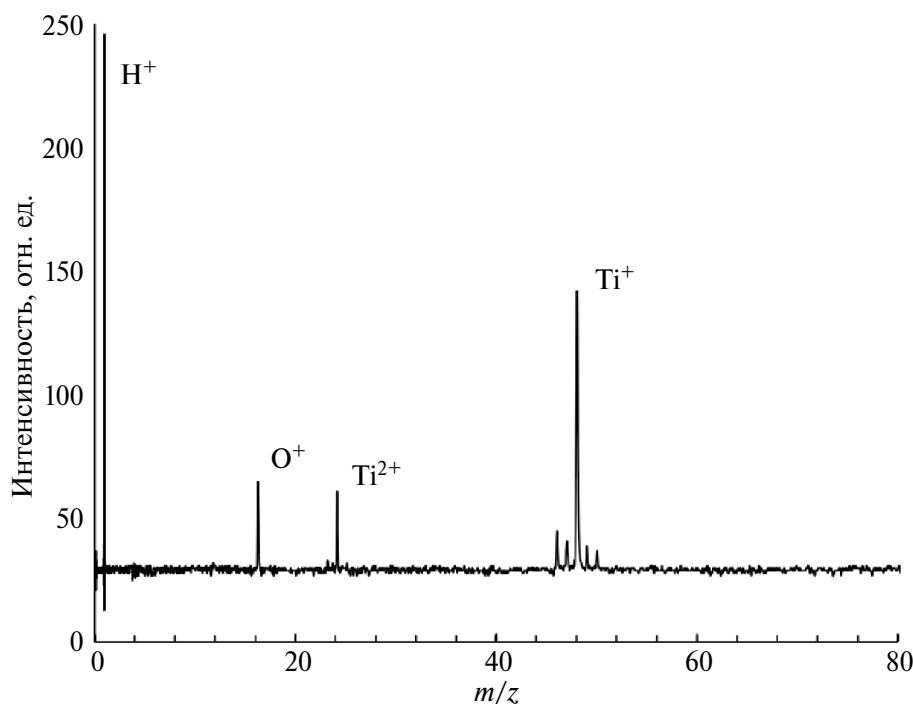


Рис. 4. Спектр водяного льда с примесью 1% TiH_2 , полученный с помощью прибора в летной конфигурации. В спектре присутствуют массовые пики изотопов титана.

со спектрами того же образца, полученными после сублимации льда из образца.

В то же время важно, что при анализе льда с примесью 1% TiH_2 энергии лазера было достаточно для ионизации даже при отсутствии в спектре ионов титана. Вероятно, в отличие от чистого льда, происходит объемное поглощение энергии частицами гидрида титана, что ведет к гораздо более эффективной ионизации льда, т.е. наблюдается так называемый эффект сенсibilизации при ионизации льда; подобные результаты были получены ранее при анализе чистого и загрязненного льда методом LIBS (Pavlov и др., 2011). Возможно, в подобных спектрах присутствовал сигнал от титана, но он был мал и находился под уровнем шума. Также следует отметить, что довольно часто наблюдались спектры с малой интенсивностью титана. Во всех этих случаях спектр может быть однозначно интерпретирован как лед. Таким образом, обозначенная проблема интерпретации данных при анализе льда с примесями возникает только для некоторых спектров из серии. Так как прибор выполняет микроанализ (диаметр лазерного пятна составляет 30 мкм), а примеси могут быть распределены негомогенно, лазерное пятно может попадать на участки, содержащие преимущественно примесные вещества. Очевидно, что с увеличением концентрации примесей частота появления спектров, содержащих преимущественно кислород и водород, будет уменьшаться. Тем не менее даже один спектр из серии с таким распределением элементов будет означать наличие в пробе льда. При соответствующих калибровках по частоте появления таких спектров, вероятно, можно было бы определить степень загрязнения ледовой матрицы, однако для этого анализ пробы должен проводиться в статических или квазистатических условиях, а не в динамических, характеризующихся изменением концентрации льда в пробе вследствие его сублимации. Указанное выше относится и к пробам, представляющим из себя твердый образец, покрытый тонким слоем льда. В этом случае, с учетом небольших размеров зоны пробоотбора, образец можно рассматривать как ледовую матрицу с примесями, где концентрация примеси фактически будет определяться толщиной ледяной корки.

Возможность масс-спектрометрического анализа реголита со льдом

В результате анализа смеси Fe_3O_4 с D_2O в концентрациях от 0.5% до 40% были получены

масс-спектры с пиками дейтерия и кислорода (рис. 5), т.е. прибор был способен обнаруживать в пробах тяжелую воду даже в небольших концентрациях. Энергия, необходимая для ионизации мишени и получения спектров, находилась в диапазоне, оптимальном для анализа образцов пород и реголита (кривые 5–6 на рис. 3), и она достижима в летной конфигурации прибора. В ходе экспериментов наблюдалось постепенное снижение концентрации дейтерия, которое регистрировалось прибором, что было связано с сублимацией льда в вакуумной камере (рис. 6). Также в вакуумной камере происходило постепенное снижение давления, что, вероятно, связано с постепенным снижением скорости сублимации льда. Это создает предпосылки для определения состояния воды в пробе (химически связанная вода или смесь льда с реголитом) путем анализа динамики содержания ионов водорода в пробе. При наличии в реголите Луны воды в виде льда ожидается постепенное снижение концентрации ионов водорода, в то время как концентрация ионов водорода, образовавшихся из химически связанной воды, должна оставаться постоянной.

В контрольных экспериментах при анализе образцов порошка Fe_3O_4 и JSC-1, увлажненных только H_2O (без внесения дейтерия), фоновая концентрация H_2 составила 0.012% (рис. 6). Вероятно, ионы H_2^+ образовывались в плазменном факеле при разрушении атомов воды, а также в результате синтеза из атомов водорода, воды и/или масел, содержащихся в вакуумной системе. В условиях космического эксперимента вакуумная система и соответствующие загрязнения будут отсутствовать, что должно улучшить предел обнаружения водорода.

В результате анализа порошка Fe_3O_4 и аналога лунного реголита JSC-1 при внесении D_2O в различных концентрациях наблюдалось схожее изменение содержания дейтерия со временем – быстрое снижение количества ионов дейтерия в первые 40–50 мин. анализа, и далее постепенное замедление падения концентрации (рис. 7). После 300 мин. анализа концентрация дейтерия практически не менялась, и для достижения фоновой концентрации ионов с $m/z = 2$ (т.е. для полной сублимации D_2O из мишени) требовалось выдерживание образца в вакуумной камере в течение 5–7 суток. Концентрации дейтерия, определенные в образцах Fe_3O_4 , были прямо пропорциональны концентрации D_2O в образце, т.е. их соотношения составляли 1:4:10 при внесении

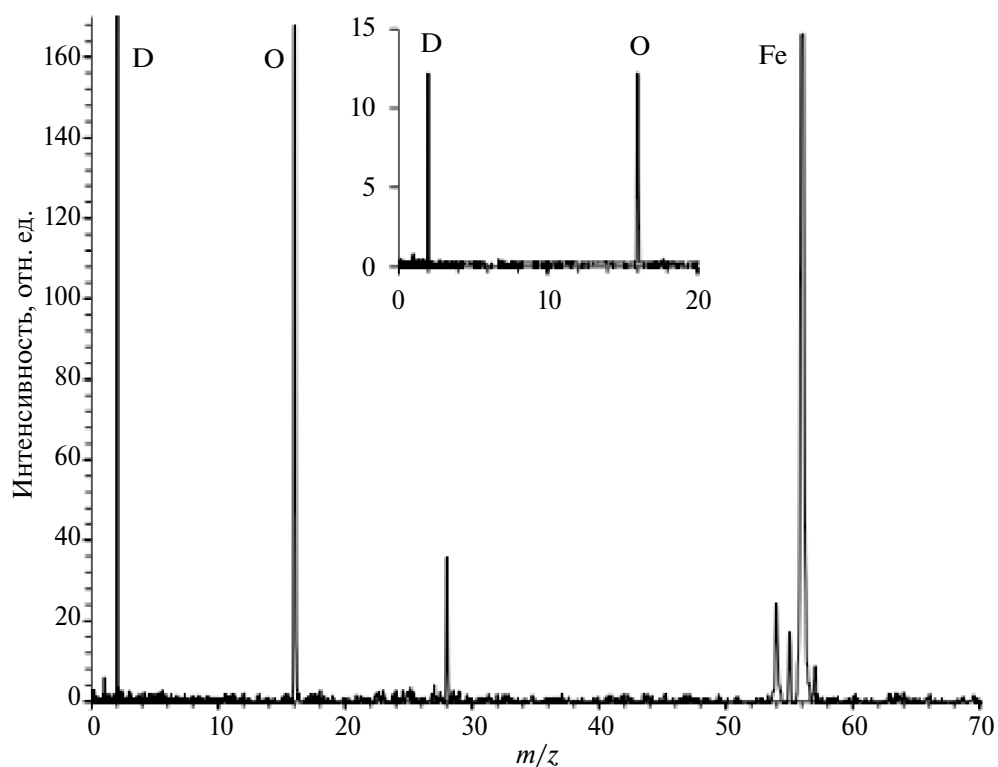


Рис. 5. Масс-спектр порошка Fe_3O_4 с 40% D_2O . Вставка представляет собой часть того же спектра в наименее чувствительном канале.

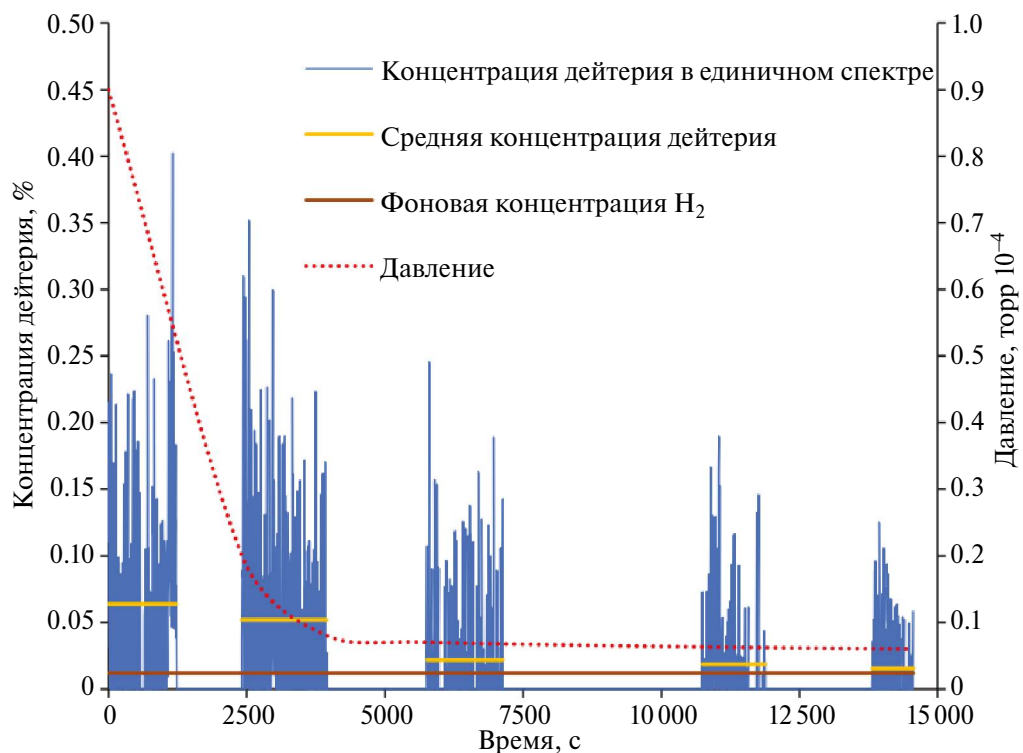


Рис. 6. Динамика концентрации дейтерия в образце порошка Fe_3O_4 с 0.5% D_2O и изменения давления в вакуумной камере за счет сублимации D_2O .

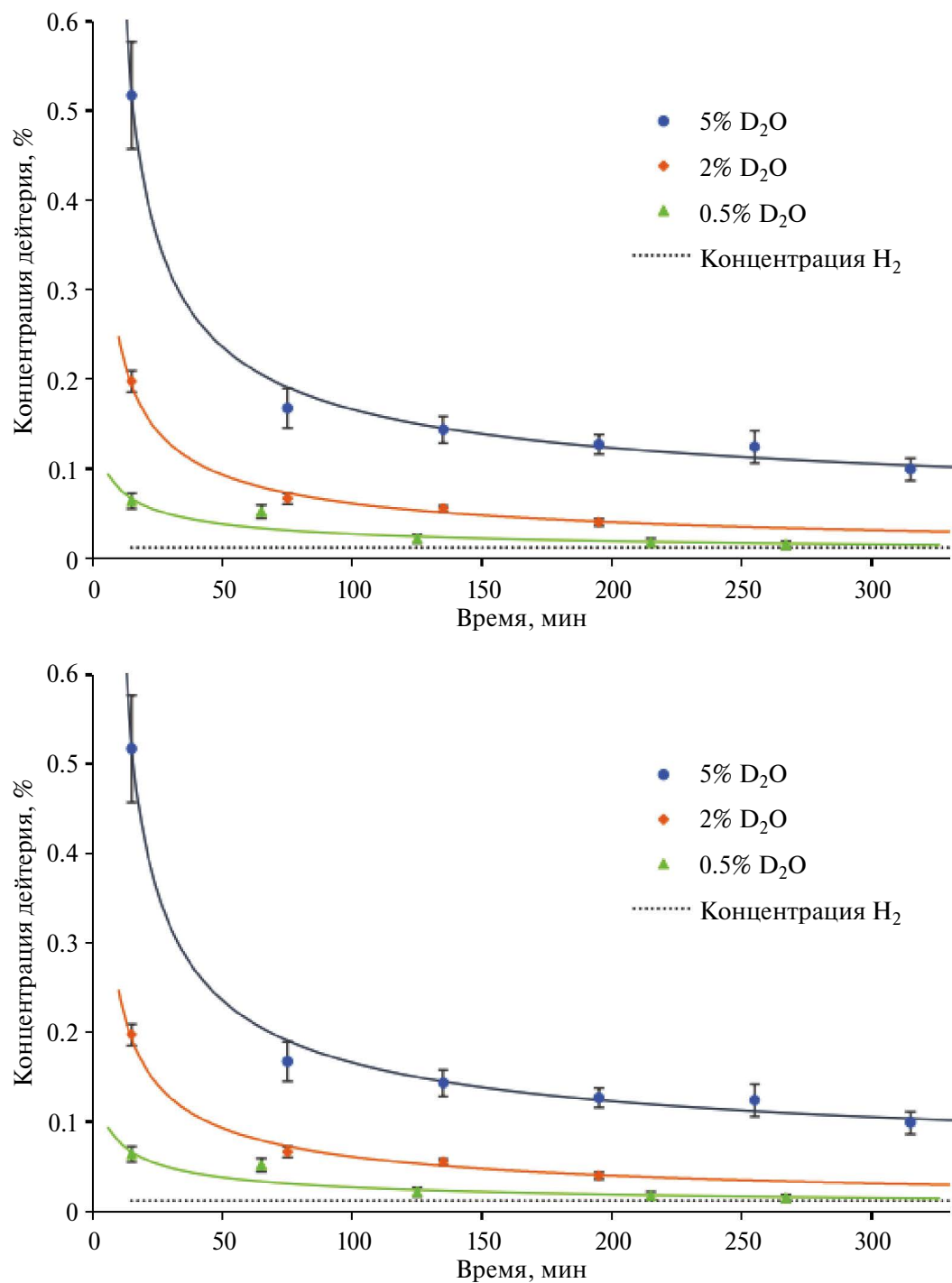


Рис. 7. Динамика концентрации дейтерия в образцах порошка Fe_3O_4 (вверху) и аналога лунного реголита JSC-1 (внизу) при различных концентрациях D_2O . Планки погрешностей обозначают 2σ .

0.5%, 2% и 5% D_2O . Аналогичные результаты были получены и для аналога реголита JSC-1. Таким образом, концентрация D_2O не влияла на коэффициент относительной чувствительности дейтерия. В то же время концентрации

дейтерия, определенные в образцах Fe_3O_4 и JSC-1 при одинаковых концентрациях D_2O , значительно отличались. Так, при 5% D_2O , для образцов Fe_3O_4 и JSC-1 площадь пиков дейтерия составляла 0.52% и 1.25% от площади

всех пиков в спектре соответственно. Таким образом, состав минеральной матрицы оказывает существенное влияние на коэффициент относительной чувствительности дейтерия. Это указывает на необходимость проведения дополнительных наземных калибровок после определения состава реголита в ходе космического эксперимента. В ходе калибровок с образцами соответствующего химического состава, содержащими различное количество воды, можно определить разность между концентрацией водорода в начале эксперимента и после полной сублимации льда, и далее сопоставить результаты с данными космического эксперимента.

Скорость сублимации льда и подходы к анализу льда в ходе космического эксперимента

Как указано выше, сублимация льда из минеральных образцов происходила в течение длительного времени (до нескольких суток), достаточного для проведения анализа. В ходе экспериментов по анализу льда с примесями время, за которое происходила полная сублимация капли объемом 10 мкл после выключения элемента Пельтье при давлении 4×10^{-6} торр, составляло 10 мин. При этом давление в вакуумной камере масс-спектрометра повышалось до 8×10^{-5} торр. Тем не менее следует учитывать, что скорость сублимации льда в космическом эксперименте будет зависеть от температуры грунтоприемного устройства прибора, а также от количества и состава примесей в ледовой матрице (Kossacki, Leliwa-Kopystynski, 2014; Kossacki, 2019) и от минерального и гранулометрического состава реголита (Li и др., 2023).

Для чистого льда скорость сублимации на поверхности Луны составляет $\sim 1 \text{ г} \times \text{см}^{-2} \times \text{ч}^{-1}$ при температуре около 220 К (-53°C), $\sim 10 \text{ г} \times \text{см}^{-2} \times \text{ч}^{-1}$ при температуре около 250 К (-23°C) и $\sim 500 \text{ г} \times \text{см}^{-2} \times \text{ч}^{-1}$ при 273 К (0°C) (Andreas, 2007). Скорость сублимации льда при 0°C слишком велика, и при такой температуре невозможно провести анализ чистого льда до его сублимации. Минимальная температура в зоне посадочных мест масс-спектрометра ЛАЗМА-ЛР составляет -20°C , температура же его грунтоприемного устройства может быть значительно ниже при установке на теневой стороне КА; при этом вероятно, что прибор способен проводить измерения при температурах вплоть до -50°C (Managadze и др., 2010). Площадь поверхности

мишени (т.е. площадь поверхности образца, с которой будет происходить сублимация льда) составляет $\sim 0.5 \text{ см}^2$, а масса образца при плотности, равной единице (в случае чистого льда), составляет $\sim 0.1 \text{ г}$. Образец чистого льда такой массы на поверхности Луны должен полностью сублимировать в течение $\sim 80 \text{ с}$ и 12 мин. при температурах -20°C и -50°C , соответственно.

Учитывая расчетное время полной сублимации образцов льда в ходе космического эксперимента, а также скорость снятия спектров (0.1 Гц) и необходимость набора спектрального массива, достаточного для получения статистически достоверных результатов (Chumikov и др., 2020), анализ образцов льда с малым количеством примесей масс-спектрометром ЛАЗМА-ЛР в ходе миссии Луна-27 представляется маловероятным, а с учетом того, что лед, вероятно, будет сублимировать еще до анализа, во время загрузки образца — практически невозможным. Однако возможность анализа реголита со льдом представляется более реалистичной, на что указывает длительность сублимации льда из минеральных образцов в ходе проведенных экспериментов и данные ряда других исследований.

Длительное сохранение воды в образцах в наших экспериментах обусловлено, вероятно, рядом процессов. После ввода образца в вакуумную камеру быстро происходила сублимация несвязанной воды из верхнего слоя образца, что наблюдалось визуально. Вследствие этого происходило быстрое снижение концентрации дейтерия и повышение давления в вакуумной камере (рис. 6, рис. 7). Далее поверхностный “сухой” слой образца замедлял сублимацию воды из нижележащих слоев (Kleinhenz и др., 2015), и фактически нами уже регистрировались молекулы D_2O , поступающие из них в результате диффузии. При этом скорость сублимации физически связанной (плёночной) воды может быть на порядки ниже скорости сублимации свободной воды (Adamson, Gast, 1967). Потеря воды из образца также ограничивается объемом и связностью порового пространства, площадью поверхности частиц образца, минеральным составом и, следовательно, скоростью и эффективностью процессов диффузии, сорбции и десорбции (Hudson и др., 2007; Chevrier и др., 2007; Li и др., 2023). Следует отметить, что скорости указанных процессов могут отличаться на порядки в зависимости от характеристик образца. Для образцов с небольшим размером

частиц (как в наших экспериментах), характерны низкие коэффициенты диффузии, большая площадь поверхности, малые размеры пор (Hudson и др., 2007). При этом молекулы пара часто сталкиваются со стенками пор и могут быть сорбированы, в порах быстро достигается давление насыщенных паров, препятствующее дальнейшей сублимации, также вода может удерживаться капиллярными силами (Hudson и др., 2007; Li и др., 2023). Действие совокупности указанных факторов привело к сохранению воды в образцах в течение как минимум нескольких часов (рис. 6, рис. 7).

О возможности сохранения воды в образце реголита в течение времени, достаточного для анализа с помощью ЛАЗМА-ЛР, свидетельствуют и некоторые другие эксперименты. В частности, показано, что при температуре около 200 К (-70°C) и давлении 4×10^{-4} торр аналог реголита JSC-1А с добавлением 10% льда теряет за 12 ч. не более 2% содержащейся в нем воды (Piquette и др., 2017). Однако при температурах свыше 200 К скорость сублимации льда быстро увеличивается (Sowers, Dreyer, 2019). В ходе наземных отработок для миссии Resource Prospector были проведены эксперименты по бурению аналога реголита NU-LHT-3М с добавлением 5% воды и доставкой образца в газовый анализатор. Было установлено, что за время отбора и доставки (около 10 мин) при температурах различных элементов установки от -20° до -65°C и давлении 10^{-6} торр образец терял 22%–47% содержащейся в нем воды (Kleinhenz и др., 2015).

Таким образом, скорость сублимации воды в ходе космического эксперимента может варьировать в широких пределах, в связи с чем необходима быстрая доставка образца в грунтоприемное устройство масс-спектрометра и обеспечение отбора, доставки и анализа образца при низких температурах. Также необходимо обеспечение максимально быстрого накопления спектрального массива, т.е. обеспечение работы лазера с максимальной возможной частотой, при которой не будет происходить перегрев лазера.

В связи со всем вышеизложенным, для оценки концентрации воды в реголите в ходе космических экспериментов предполагается следующая методика.

Определить температурный режим манипулятора КА, прибора ЛАЗМА-ЛР и, в частности, грунтоприемного устройства прибора ЛАЗМА-ЛР и в результате определить временной

промежуток лунного цикла (T_{opt}) с наименьшими температурами, при которых возможна работа манипулятора и масс-спектрометра.

Провести анализ образца реголита и в результате подобрать оптимальную для обнаружения водорода энергию лазера E_{opt} и определить максимальную частоту лазерных импульсов ν_{max} , обеспечивающую работу прибора без перегрева.

Во время T_{opt} провести анализ образца реголита, предположительно содержащего лед, при этом максимально быстро провести отбор образца и его загрузку манипулятором в грунтоприемное устройство прибора ЛАЗМА-ЛР и провести анализ образца при E_{opt} и ν_{max} .

Провести повторные измерения через несколько суток для определения концентрации связанного водорода при E_{opt} , а также провести анализ элементного состава образца в нормальном режиме.

Провести фотосъемку образца с помощью телевизионной системы СТС-Л (Avanesov и др., 2021) для оценки его гранулометрического состава.

Осуществить цикл наземных калибровок, после получения данных космического эксперимента с окончательной интерпретацией данных.

Следует отметить, что точность определения исходного содержания воды в реголите будет ограничена отсутствием данных о потерях воды из образца до начала измерений. Тем не менее в ходе наземных калибровок возможно провести подобные оценки с применением данных о гранулометрическом составе образца, которые могут быть получены с помощью телевизионной системы. Точность таких оценок, вероятно, будет невысокой в связи с наличием ряда неизвестных параметров (в частности, количество и объем пор, их связность, плотность образца), однако это может дать дополнительную информацию об исходном количестве воды в образце.

Важно, что предлагаемая методика позволяет обнаруживать воду в разных ее состояниях. Так, в начале анализа будет определено суммарное количество связанной и несвязанной воды в образце, в конце анализа (после сублимации воды) — количество связанной воды, и далее, по разности полученных значений, — концентрация химически не связанной воды. Возможность определения концентраций разных форм воды в составе одного образца является ценным преимуществом разработанного подхода перед рядом других методов анализа, применяемых в космических экспериментах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что с помощью прибора ЛАЗМА-ЛР возможно обнаружение воды в реголите, в том числе с определением ее состояния (химически связанная и не связанная вода). Также предложен подход к количественной оценке содержания воды, однако для проведения оценок необходимы наземные калибровки после проведения космического эксперимента. Важно отметить, что возможность проведения таких анализов критически зависит от условий отбора проб реголита и доставки его в грунтоприемное устройство прибора, так как в условиях лунной поверхности возможна сублимация льда еще до анализа проб. Тем не менее проведенные эксперименты свидетельствуют о принципиальной применимости ЛАЗМА-ЛР для поиска воды в ходе миссии Луна-27.

Разработка подобных методик анализа льда также необходима и актуальна для исследования ряда других космических объектов: ледовых спутников Юпитера и Сатурна (Европа, Ганимед, Энцелад), Марса, комет и астероидов (Арп и др., 2004; Pavlov и др., 2011; Bayer и др., 2017; Dachwald и др., 2020; MacKenzie и др., 2021). В частности, в настоящее время активно ведется подготовка приборов для определения химического состава льда в ходе космических миссий к указанным объектам на основе лазерно-искровой эмиссионной спектрометрии (LIBS) (Pavlov и др., 2011; Sobron, 2016; Wiens и др., 2020). Разработка новых методик анализа льда, в том числе с помощью масс-спектрометрии с лазерной ионизацией с использованием уже созданных приборов, весьма актуальна и способствует получению новых научных данных о ряде планет и тел Солнечной системы.

Авторы выражают благодарность И.Г. Митрофанову за ценные обсуждения при выполнении исследования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИКИ РАН, тема “Планета”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adamson A.W., Gast A.P. Physical chemistry of surfaces. 6th ed. New York, USA: Wiley-Intersci. Publ, 1967. 801 p.
2. Anand M., Tartèse R., Barnes J.J. Understanding the origin and evolution of water in the Moon through lunar sample studies // Philos. Trans. A Math. Phys. Eng. Sci. 2014. V. 372. № 2024. P. 20130254.
3. Andreas E.L. New estimates for the sublimation rate for ice on the Moon // Icarus. 2007. V. 186. № 1. P. 24–30.
4. Arp Z.A., Cremers D.A., Wiens R.C., Wayne D.M., Sallé B., Maurice S. Analysis of water ice and water ice/soil mixtures using laser-induced breakdown spectroscopy: Application to Mars polar exploration // Appl. Spectrosc. 2004. V. 58. № 8. P. 897–909.
5. Avanesov G.A., Berezhevskiy A.V., Bessonov R.V., Voronkov S.V., Zhukov B.S., Zubarev A.E., Kudelin M.I., Nikitin A.V., Polyanskii I.V., Forsh A.A., El'yashev Y.D. Luna-25 service television system // Sol. Syst. Res. 2021. V. 55. № 6. 588–604.
6. Bagla P. India plans to land near Moon's South pole // Science. 2018. V. 359. № 6375. P. 503–504.
7. Bayer T., Buffington B., Castet J.F., Jackson M., Lee G., Lewis K., Kastner J., Schimmels K., Kirby K. Europa mission update: Beyond payload selection // IEEE Aerospace Conf. 2017. P. 1–12.
8. Chevrier V., Sears D.W., Chittenden J.D., Roe L.A., Ulrich R., Bryson K., Billingsley L., Hanley J. Sublimation rate of ice under simulated Mars conditions and the effect of layers of mock regolith JSC Mars-1 // Geophys. Res. Lett. 2007. V. 34. № 2. id. L02203.
9. Chumikov A.E., Cheptsov V.S., Managadze N.G. Accuracy of analysis of the elemental and isotopic composition of regolith by laser time-of-flight mass spectrometry in the future Luna-Glob and Luna-Resurs-1 missions // Sol. Syst. Res. 2020. V. 54. № 4. P. 288–294.
10. Chumikov A.E., Cheptsov V.S., Managadze N.G. Microchannel plate detector gain decrease through storage under environmental conditions // IEEE Trans. Instrum. and Meas. 2023. V. 72. P. 1–8.
11. Chumikov A.E., Cheptsov V.S., Managadze N.G., Managadze G.G. LASMA-LR laser-ionization mass spectrometer onboard Luna-25 and Luna-27 missions // Sol. Syst. Res. 2021a. V. 55. № 6. P. 550–561.
12. Chumikov A.E., Cheptsov V.S., Wurz P., Lasi D., Jost J., Managadze N.G. Design, characteristics and scientific tasks of the LASMA-LR laser ionization mass spectrometer onboard Luna-25 and Luna-27 space missions // Int. J. Mass Spec. 2021b. V. 469. id. 116676.
13. Colaprete A., Schultz P., Heldmann J., Wooden D., Shirley M., Ennico K., Hermalyn B., Marshall W., Ricco A., Elphic R.C., and 7 co-authors. Detection of water in the LCROSS ejecta plume // Science. 2010. V. 330. № 6003. P. 463–468.
14. Colwell J.E., Robertson S.R., Horányi M., Wang X., Poppe A., Wheeler P. Lunar dust levitation // J. Aerosol. Eng. 2009. V. 22. № 1. P. 2–9.

15. *Dachwald B., Ulamec S., Postberg F., Sohl F., de Vera J.P., Waldmann C., Lorenz R.D., Zacny K.A., Hellard H., Biele J., Rettberg P.* Key technologies and instrumentation for subsurface exploration of ocean worlds // *Space Sci. Rev.* 2020. V. 216. № 5. P. 1–45.
16. *Djachkova M.V., Litvak M.L., Mitrofanov I.G., Sanin A.B.* Selection of Luna-25 landing sites in the South Polar Region of the Moon // *Sol. Syst. Res.* 2017. V. 51. № 3. P. 185–195.
17. *Djachkova M.V., Mitrofanov I.G., Sanin A.B., Litvak M.L., Tretyakov V.I.* Selecting a landing site for the Luna 27 spacecraft // *Sol. Syst. Res.* 2022. V. 56. № 3. P. 145–154.
18. *Farrell W.M., Hurley D.M., Zimmerman M.I.* Solar wind implantation into lunar regolith: Hydrogen retention in a surface with defects // *Icarus.* 2015. V. 255. 116–126.
19. *Golovin D.V., Mokrousov M.I., Mitrofanov I.G., Kozyrev A.S., Litvak M.L., Malakhov A.V., Nikiforov S.Yu., Sanin A.B., Barmakov Y.N., Bogolubov E.P., Sholeninov S.E., Yurkov D.I.* ADRON-LR instrument for active neutron sensing of the lunar matter composition // *Sol. Syst. Res.* 2021. V. 55. № 6. P. 529–536.
20. *Heldmann J.L., Lamb J., Asturias D., Colaprete A., Goldstein D.B., Trafton L.M., Varghese P.L.* Evolution of the dust and water ice plume components as observed by the LCROSS visible camera and UV–visible spectrometer // *Icarus.* 2015. V. 254. P. 262–275.
21. *Hudson T.L., Aharonson O., Schorghofer N., Farmer C.B., Hecht M.H., Bridges N.T.* Water vapor diffusion in Mars subsurface environments // *J. Geophys. Res.: Planets.* 2007. V. 112. id. E05016.
22. *Jeffries T.E., Perkins W.T., Pearce N.J.* Comparisons of infrared and ultraviolet laser probe microanalysis inductively coupled plasma mass spectrometry in mineral analysis // *Analyst.* 1995. V. 120. № 5. P. 1365–1371.
23. *Jia Y., Liu L., Wang X., Guo N., Wan G.* Selection of Lunar South Pole landing site based on constructing and analyzing fuzzy cognitive maps // *Remote Sensing.* 2022. V. 14. № 19. id. 4863.
24. *Kleinhenz J.E., Zacny K., Smith J.* Impact of drilling operations on lunar volatiles capture: Thermal vacuum tests // *8th Symp. Space Resource Utiliz.* 2015. P. 1177.
25. *Kossacki K.J.* Sublimation of cometary ices in the presence of organic volatiles II // *Icarus.* 2019. V. 319. P. 470–475.
26. *Kossacki K.J., Leliwa-Kopystynski J.* Temperature dependence of the sublimation rate of water ice: Influence of impurities // *Icarus.* 2014. V. 233. P. 101–105.
27. *Li S., Lucey P.G., Milliken R.E., Hayne P.O., Fisher E., Williams J.P., Hurley D.M., Elphic R.C.* Direct evidence of surface exposed water ice in the lunar polar regions // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2018. V. 115. № 36. P. 8907–8912.
28. *Li Y., Wen Z., He C., Wei Y., Gao Q.* The mechanism for the barrier of Lunar regolith on the migration of water molecules // *J. Geophys. Res.: Planets.* 2023. V. 128. № 3. id. e2022JE007254.
29. *Lemelin M., Blair D.M., Roberts C.E., Runyon K.D., Nowka D., Kring D.A.* High-priority lunar landing sites for in situ and sample return studies of polar volatiles // *Planet. and Space Sci.* 2014. V. 101. P. 149–161.
30. *Lemelin M., Li S., Mazarico E., Siegler M.A., Kring D.A., Paige D.A.* Framework for coordinated efforts in the exploration of volatiles in the south polar region of the Moon // *Planet. Sci. J.* 2021. V. 2. № 3. P. 103.
31. *Managadze G.G., Wurz P., Sagdeev R.Z., Chumikov A.E., Tuley M., Yakovleva M., Managadze N.G., Bondarenko A.L.* Study of the main geochemical characteristics of Phobos' regolith using laser time-of-flight mass spectrometry // *Sol. Syst. Res.* 2010a. V. 44. № 5. P. 376–384.
32. *Managadze G.G., Safronova A.A., Luchnikov K.A., Vorobyova E.A., Duxbury N.S., Wurz P., Managadze N.G., Chumikov A.E., Khamizov R.K.* A new method and mass-spectrometric instrument for extraterrestrial microbial life detection using the elemental composition analyses of Martian regolith and permafrost/ice // *Astrobiology.* 2017. V. 17. № 5. P. 448–458.
33. *Мантсевич С.Н., Доброленский Ю.С., Евдокимова Н.А., Корблев О.И., Калинников Ю.К., Вязовetsкий Н.А., Дзыубан И.А., Сагир А.Г., Степанов А.В., Титов А.Ю., and 6 co-authors.* Lunar infrared spectrometer with TV support of the robotic arm working zone (LIS-TV-RPM) // *Sol. Syst. Res.* 2021. V. 55. P. 537–549.
34. *MacKenzie S.M., Neveu M., Davila A.F., Lunine J.I., Craft K.L., Cable M.L., Phillips-Lander C.M., Hofgartner J.D., Eigenbrode J.L., Waite Jr J.H., and 17 co-authors.* The Enceladus Orbilander mission concept: Balancing return and resources in the search for life // *Planet. Sci. J.* 2021. V. 2. id. 77.
35. *Markovits T., Bauernhuber A., Mikula P.* Study on the transparency of polymer materials in case of Nd: YAG laser radiation // *Period. Polytech. Transp. Eng.* 2013. V. 41. № 2. P. 149–154.
36. *McKay D.S., Carter J.L., Boles W.W., Allen C.C., Allton J.H.* JSC-1: A new lunar soil simulant // *Eng., construct., and operations in space. IV.* 1994. V. 2. P. 857–866.

37. McLeod C.L., Krekeler M.P. Sources of extraterrestrial rare earth elements: to the Moon and beyond // *Resources*. 2017. V. 6. № 3. P. 40.
38. Mitrofanov I.G., Sanin A.B., Boynton W.V., Chin G., Garvin J.B., Golovin D., Evans L.G., Harshman K., Kozyrev A.S., Litvak M.L., and 19 co-authors. Hydrogen mapping of the lunar south pole using the LRO neutron detector experiment LEND // *Science*. 2010. V. 330. № 6003. P. 483–486.
39. Mitrofanov I.G., Zelenyi L.M., Tretyakov V.I., Kalashnikov D.V. Luna-25: The first polar mission to the Moon // *Sol. Syst. Res.* 2021. V. 55. № 6. P. 485–495.
40. NASA. Artemis III Science Definition Report NASA/SP-20205009602.2020. 188p. <https://www.nasa.gov/sites/default/files/atoms/files/artemis-iii-science-definition-report-12042020c.pdf>. Дата обращения: 21.12.23.
41. Padma T.V. India's Moon mission: four things Chandrayaan-3 has taught scientists // *Nature*. 2023. V. 621. № 7979. P. 456–456.
42. Pavlov S.G., Jessberger E.K., Hübers H.W., Schröder S., Rauschenbach I., Florek S., Neumann J., Henkel H., Klinkner S. Miniaturized laser-induced plasma spectrometry for planetary *in situ* analysis – The case for Jupiter's moon Europa // *Adv. Space Res.* 2011. V. 48. № 4. P. 764–778.
43. Piquette M., Horányi M., Stern S.A. Laboratory experiments to investigate sublimation rates of water ice in night time lunar regolith // *Icarus*. 2017. V. 293. P. 180–184.
44. Poppe A., Horányi M. Simulations of the photoelectron sheath and dust levitation on the lunar surface // *J. Geophys. Res.: Space Phys.* 2010. V. 115. id. A08106.
45. Schou J., Matei A., Rodrigo K., Dinescu M. Laser-induced plasma from pure and doped water-ice at high fluence by ultraviolet and infrared radiation // *High-Power Laser Ablation VII*. 2008. V. 7005. id. 70050X.
46. Siegler M., Paige D., Williams J.P., Bills B. Evolution of lunar polar ice stability // *Icarus*. 2015. V. 255. P. 78–87.
47. Sobron P. Exploring Europa with Raman and LIBS // *47th Lunar and Planet. Sci. Conf.* 2016. № 1903. id. 1745.
48. Song H., Zhang J., Ni D., Sun Y., Zheng Y., Kou J., Zhang X., Li Z. Investigation on *in-situ* water ice recovery considering energy efficiency at the lunar south pole // *Appl. Energy*. 2021. V. 298. id. 117136.
49. Sowers G.F., Dreyer C.B. Ice mining in lunar permanently shadowed regions // *New Space*. 2019. V. 7. № 4. P. 235–244.
50. Starukhina L.V., Shkuratov Y.G. The lunar poles: Water ice or chemically trapped hydrogen? // *Icarus*. 2000. V. 147. № 2. P. 585–587.
51. Tartèse R., Anand M., Gattacceca J., Joy K.H., Mortimer J.I., Pernet-Fisher J.F., Russell S., Snape J.F., Weiss B.P. Constraining the evolutionary history of the Moon and the inner Solar system: A case for new returned lunar samples // *Space Sci. Rev.* 2019. V. 215. № 8. id. 54.
52. Tucker O.J., Farrell W.M., Killen R.M., Hurley D.M. Solar wind implantation into the lunar regolith: Monte Carlo simulations of H retention in a surface with defects and the H₂ exosphere // *J. Geophys. Res.: Planets*. 2019. V. 124. № 2. P. 278–293.
53. Tulej M., Neubeck A., Ivarsson M., Riedo A., Neuland M.B., Meyer S., Wurz P. Chemical composition of micrometer-sized filaments in an aragonite host by a miniature laser ablation/ionization mass spectrometer // *Astrobiology*. 2015. V. 15. № 8. P. 669–682.
54. Tulej M., Riedo A., Iakovleva M., Wurz P. On applicability of a miniaturised laser ablation time of flight mass spectrometer for trace elements measurements // *Int. J. Spectrosc.* 2012. id. 234949.
55. Volkov R.V., Golishnikov D.M., Gordienko V.M., Dzhydzhoev M.S., Lachko I.Y.M., Mar'in B.V., Mikheev P.M., Savel'ev A.B., Uryupina D.S., Shashkov A.A. Formation of the ion current of a high-temperature femtosecond laser plasma on the target surface containing an impurity layer // *Quant. Electron.* 2003. V. 33. № 11. id. 981.
56. Wiens R.C., Wan X., Lasue J., Maurice S. Laser-induced breakdown spectroscopy in planetary science // *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2nd ed. / Eds: Singh J.P., Thakur S.N. Netherlands: Elsevier Sci., 2020. P. 441–471.
57. Wurz P., Abplanalp D., Tulej M., Iakovleva M., Fernandes V.A., Chumikov A., Managadze G.G. Mass spectrometric analysis in planetary science: Investigation of the surface and the atmosphere // *Sol. Syst. Res.* 2012. V. 46. № 6. P. 408–422.
58. Xu Y., Tian H.C., Zhang C., Chaussidon M., Lin Y., Hao J., Li R., Gu L., Yang W., Huang L., and 7 co-authors. High abundance of solar wind-derived water in lunar soils from the middle latitude // *Proc. Nat. Acad. Sci.* 2022. V. 119. № 51. id. e2214395119.