



行星挥发分提取和分析

刘子恒^{1*}, 叶汉青^{1,2}, 贺怀宇¹, 苏菲¹, 刘冉冉³, 李健楠¹

1. 中国科学院地质与地球物理研究所, 北京 100029;

2. 中国科学院大学, 北京 100049;

3. 中国科学院大气物理研究所, 北京 100029

*联系人, E-mail: liuziheng@mail.igcas.ac.cn

收稿日期: 2021-03-15; 接受日期: 2021-05-07; 网络出版日期: 2021-10-12

中国科学院战略性先导科技专项(编号: XDA17010204), 民用航天预研项目(编号: D020302)和中国科学院重点部署项目(编号: KT-2019-5)资助

摘要 行星挥发分是指可以通过撞击、加热等物理过程从行星表面固体样品中分离出的气相物质。这些物质一方面对于研究太阳系的形成和行星及其卫星的演化至关重要, 另一方面可以为深空探测提供资源。随着近几十年来对深空的探索, 挥发分的探测结果也不断刷新人类对宇宙的认识。例如, 月球极地冰的发现改变了对月球匮乏挥发分的印象; 在火星上检测到疑似生物成因甲烷重燃了火星曾经存在生命的希望; 67P彗星氢同位素探测指示地球上的水大部分来自小行星, 而不是彗星。在深空探测中, 高温热解炉是挥发分提取的主要手段, 质谱分析是测试的主要方法。本文总结了深空探测中挥发分的提取方法和功能参数, 并对比了挥发分测量质谱仪的性能指标。此外, 本文还介绍了未来的深空探测任务用于挥发分探测的载荷。

关键词 行星挥发分, 高温炉, 高温热解, 质谱仪

PACS: 96.12.Kz, 96.12.ka, 95.55.Pe, 82.80.Ms, 07.20.Hy

1 挥发分研究意义

行星挥发分是指行星固体样品中通过撞击、加热等物理过程能够以气相方式从样品中脱离的物质成分。测量行星挥发分的化学成分组成不仅是了解太阳系形成和行星及其卫星演化的关键, 而且这些物质是将来深空探测非常重要的资源^[1]。目前在深空探测中能够提取和识别的挥发分主要包括月球、火星、小行星表面的水、氧气、稀有气体、碳氢化合物等。

1.1 月球挥发分探测意义

根据月球大撞击成因假说, 月球是由高温的熔体重新凝聚形成, 而后经历的岩浆洋阶段是一个高温去气过程, 所以一般认为月球贫挥发分^[2]。然而月球陨石坑观测和遥感卫星(Lunar Crater Observation and Sensing Satellite, LCROSS)的光谱数据显示, Cabeus陨石坑的撞击羽流中含有约6 wt%的水冰和轻烃、含硫物质、二氧化碳等挥发分^[3]。美国国家航空航天局(National Aeronautics and Space Administration, NASA)发

引用格式: 刘子恒, 叶汉青, 贺怀宇, 等. 行星挥发分提取和分析. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 214514
Liu Z H, Ye H Q, He H Y, et al. Extraction and analysis of planetary volatiles (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 214514, doi: [10.1360/SSPMA-2021-0071](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0071)

射的“卡西尼号”、“深度撞击号”以及印度发射的“月船一号”航天器收集的月表光谱数据中都显示月球极地地区的氢含量有所增加, 具有水冰特征^[4]。月球两极永久阴影区的低温条件为挥发分提供了保存条件, 此外太阳风的注入、在大撞击期间(3.8–4.1 Ga)彗星和小行星的加入可能为月表挥发分提供了物质来源^[5,6]。

月球赤道地区样品的挥发组分在阿波罗任务时期已经深入研究^[7–11], 但是有关月球挥发分来源和分布问题却没有解决。而且, 这一问题是探究月球形成和演化的关键制约。遥感数据和样品分析数据证实, 太阳风的注入可以导致水含量和氢同位素发生变化, 但是受太阳风直接影响的样品仅限于月球土壤。由于空间风化作用, 月壤可能长期记录了太阳风演化过程。此外, 太阳风注入导致的水含量变化和月表温度相关, 因此月表土壤的水含量可能随着昼夜交替而发生变化。测量月表暴露时间不同土层的水含量, 不仅可以校正太阳风长期注入对月表样品水含量和挥发分的影响, 还能够理解太阳风与月表物质的相互作用过程。

目前对于月球中水的来源并没有定论。测量月表物质挥发分及其同位素组成, 可以推演后期撞击加入挥发分的来源, 进而限制太阳系后期撞击体的物质组成。

月球表面水冰的赋存状态也是未知, 温度和埋深是决定性因素。LCROSS虽然偏离了原计划撞击的Cabeus的永久阴影区, 依然探测到水冰, 所以永久阴影区附近可能也有水冰。月球中子探测器(Lunar Exploration Neutron Detector, LEND)中子数据也显示除永久阴影区外, 周边也富含H, 推测周边富含H是溅射物覆盖隔热效应产生的, 但是雷达却未在此区发现冰, 推测浅部可能以细小冰粒的形式分布在月壤中, 深部可能成片分布。LCROSS光谱模拟也显示Cabeus的冰是与月壤混合在一起的。此外, 大部分永久阴影区的孔隙度大于非永久阴影区, 而且不是所有永久阴影区都有强反照率(存在>100 nm厚的冰或者表面含1%–2%细微冰粒), 与此同时强反照率区域分布非常不均匀, 所以水冰赋存在一部分永久阴影区, 及部分永久阴影区的周边, 但分布面积和深度、含量以及存在状态(冰粒月壤混合、冰层)未知。

长期以来的研究认为月球表面是不存在液态水的, 所以也不讨论月球的水循环。但是, 最近利用月球大气与粉尘环境探测器(Lunar Atmosphere and Dust

Environment Explorer, LADEE)搭载的中性粒子质谱仪探测到月球外逸层中水含量的突然增加, 而这个水含量增加和地球上观测到的流星雨发生时间重合。模拟研究认为这些水来自月球内部, 也就是说月球内部有比我们想象的更多的水, 而且可能存在深部的水向浅表层运输的过程, 因此月球内部可能存在水循环。测量不同层位土壤中挥发分的同位素组成, 特别是氢同位素, 可以检验月球内部是否存在内部水循环^[12]。

诸上关于月球挥发性物质特别是水的丰度、分布、来源、循环过程等问题的争论, 可能通过原位热解月壤分析挥发分特征来解决。尽管“阿波罗17号”上的月球大气成分实验(Lunar Atmospheric Composition Experiment, LACE)质谱仪已经对稀薄的月球外逸层进行了表面挥发分测量, 但它没有配备热解炉来测量风化层的演化气体^[12]。所以到目前为止, 还没有在月球上使用具有热解功能的质谱仪进行原位测量挥发分。

1.2 火星挥发分探测意义

寻找过去或现在的生命迹象是火星探索的主要任务之一。因为水是生物赖以生存和发展不可缺少的物质。所以以NASA为首的火星探测中, 长期以“找水”作为主要目标。首先“火星全球勘探者”从火星地貌中发现周期性水流冲刷的痕迹, 之后“勇气号”和“机遇号”探测火星表面土壤中发现含水盐类, “火星勘探轨道器”发现火星高原分布有含水层状硅酸盐, “凤凰号”甚至拍摄到火星“下雪”确定了火星表面水的存在。

继在火星找到水之后, 火星探测的主要目标转向有机物。挥发分中有机质的生物特征可以指示生物存在或曾经存在^[13]。比如有机物乙醛类和异戊二烯类脂质氨基酸和羧酸、多环芳烃和烷基化同系物可以检测火星快速沉积埋藏的生物特征^[14]。2012年着陆的“好奇号”搭载了专门分析有机物的仪器——火星科学实验室(Mars Science Laboratory, SAM), 在一块35亿年前形成的湖底泥岩上钻孔采集新鲜样品, 用高温炉加热样品(500°C–860°C)使之释放出气体, 然后用气相色谱-质谱仪进行分析, 发现了噻吩(含硫碳环)、芳香族、脂肪族化合物以及硫代苯等有机分子, 这是人类首次在火星上发现含硫的有机质^[15]。此外还在现代火星大气中探测到疑似生物成因的甲烷, 浓度最高可达(7.6 ± 1.6) ppb, 可能代表甲烷突然释放的结果, 3个火

星年(近6个地球年)的甲烷浓度具有季节性变化规律，并在夏季达到峰值^[16]，这些特征指示火星上有生命活动的迹象。

1.3 小行星和彗星挥发分探测意义

小行星和彗星是太阳系的重要组成部分，不但记录了太阳系形成初期的原始信息，也蕴含了地球生命和水起源的重要线索。因为它们保存着太阳系形成初期的原始成分，所以被称为研究太阳系起源和演化的“活化石”^[17]。

在挥发分方面，一方面水在生命起源和演化过程中起了非常重要的作用，另一方面，水又是重要的自然资源，可以作为人类空间探测的能源补给^[18]。C类小行星的比重偏低，低于碳质球粒陨石，表明可能含有20%的水是将来可开发利用的重要资源。

彗星作为太阳系的重要成员，具有分布广、数量多、相对活跃、携带冰物质、喷发物质等特点。彗星常常拖着长长的彗尾造访日地空间，对这一现象的观测自古以来就有。科学家正是通过对彗尾的观测推测太阳风的存在^[19]，因此彗星被认为是发现太阳风的“引路者”。彗星被认为保留了原始太阳风星云的物质^[20]。彗星相对于太阳系的其他天体形成于木星以远的区域，更好地保留了太阳系早期演化的物质信息^[21]。

大量的对已命名彗星的观测表明，彗星表面存在水冰。为了证实水冰的存在，利用水在红外观测谱1.5–2 μm波段的强烈吸收，对彗星诸如Hale-Bopp^[22]，9P/Tempel 1^[23]以及67P/Churyumov-Gerasimenko^[24]等进行观测揭示了它们表面水冰的存在和分布情况。水冰不仅存在于彗星表面，还通过挥发、升华和电离等过程成为周围空间的组成部分。彗星水冰的研究对揭示地球上水的来源有重要意义。因此，探测彗星的彗核及周围挥发分有助于人类认识彗星以及太阳系的形成及演化过程。

表 1 行星飞行仪器搭载的高温炉加热温度及材料

Table 1 Heating temperature and material table of high-temperature furnace carried by planetary flight instrument

参数	“海盗号”	“凤凰号”	“罗塞塔号”-COSAC	“罗塞塔号”-Ptolemy	“好奇号”
探测目标	火星	火星	67P	67P	火星
加热温度 (°C)	50, 200, 350, 500	950	600	800	1000
炉子材料	陶瓷	镀镍电阻丝, 陶瓷涂层	玻璃包铂电阻丝	玻璃包铂电阻丝	石英杯铝包铂电阻丝
样品数量	3	8	2	3	74

2 挥发分提取方法

关于深空探测挥发分提取方式，虽然提出了破碎和机械搅拌等多种方式，但是破碎和机械对深空探测载荷要求较高，需要付出更多的重量代价。真空热解是普遍认为最有效的方式，并进行了大量研究，且多次应用在原位探测上。例如，1975年NASA发射的“海盗号”装配了三个高温炉，能够将火星表层样品加热到500°C^[25]。2008年NASA发射的“凤凰号”登陆火星表面，其配备的高温炉可以将极地风化层样品加热至1000°C^[26]，并使用质谱仪对释放出的气体进行分析。

2004年欧洲航天局(European Space Agency, ESA)为了研究67P/丘留莫夫-格拉西门科彗星挥发分的组成，在“罗塞塔号”的“菲莱”着陆器上搭载了两个挥发分测量单元，分别命名为COSAC和Ptolemy，能够将样品加热到600°C和800°C以供质谱仪测量^[27,28]。2011年NASA发射的“好奇号”为了分析火星表面挥发分是否存在生命演化特征，SAM上配备了两个加热炉，每个加热炉可以把固态样品加热到950°C–1100°C^[29]。这些加热炉的具体参数可参见表1。

3 挥发分分析

虽然光谱可以对挥发分进行分析，但是多用在定性分析阶段，所以在此不展开讨论。质谱仪则是最有效的定性定量分析的仪器，因此在深空探测中普遍采用质谱仪分析。质谱技术在20世纪50年代用于高空大气和宇宙辐射研究后广泛应用于深空探测挥发分分析^[30]。磁场质谱仪是指带点离子在电场中运动时因为质荷比不同而发生偏移进行分析的质谱仪，这些类型的质谱仪在深空探测中几乎都有应用^[31]。每种质谱仪都有各自的技术特点，比如在设计方面磁场质谱仪容易实现小质量数离子高分辨率和较高的动态测量范围。

围, 四极杆质谱仪具有对平台稳定性要求较低的特点, 飞行时间质谱仪在设计上容易实现对大质量数离子进行高质量分辨率分析。由于目前探测任务以分析小质量数挥发分为主, 同时考虑到平台能满足的条件, 所以在深空探测中用到最多的是磁场质谱仪和四极杆质谱仪。除质谱仪外, 激光光谱仪也可以对指定的挥发分及同位素进行定量分析, 比如“好奇号”上的激光光谱仪可以对火星土壤中CO₂和CH₄中的C同位素进行分析^[32]。虽然激光光谱仪在抗干扰方面对特定挥发分及同位素分析具有独特优势, 但是受激光光源和特征峰信号强度等条件约束只能对非常有限的挥发分种类进行分析。

3.1 磁场质谱仪

磁场质谱仪是利用带电离子在电场中运动时因为质荷比不同而发生偏离进行分析的质谱仪^[33]。1963年6月6日NASA发射了一颗Aerobee导弹并搭载两台双聚焦磁场质谱仪, 分析距离地面104–206 km高空的N₂和原子O^[34]。随后, “奋进号”航天飞机于1971年7月26日将“阿波罗15号”送上太空, 在其机械臂上搭载了磁场质谱仪, 该质谱仪可以分析 5×10^{-15} torr的痕量气体^[35], 整个质谱仪包络尺寸为30 cm×32 cm×23 cm, 质量为11 kg。1972年发射的“阿波罗17号”也搭载了一台磁场质谱仪, 用于检测月表大气的中性气体成分, 由于月表大气稀薄, 该质谱仪将灵敏度提高到100个分子/cm³^[36]。此后相继在1976年6月和9月到达火星表面的“海盗1号”和“海盗2号”探测器搭载了同一结构的双聚焦磁场质谱仪, 并检测到火星大气主要成分为

CO₂、少量的N₂和Ar^[37]。2004年3月2日, ESA发射了“罗塞塔号”彗星探测器, 经10年飞行后该探测器到达该彗星并进行探测, 该探测器上面搭载了多种质谱仪, 其中包含一个双聚焦磁场质谱仪, 该质谱仪平均功率为19 W, 包络体积为63 cm×63 cm×26 cm, 质量为16.2 kg, 该质谱仪可以通过调换狭缝来改变质量分辨率和灵敏度, 在高分辨下, 分辨率可达3000但是灵敏度为 10^{-5} A/mbar, 高灵敏度下, 灵敏度可到 10^{-3} A/mbar^[38]。2005年NASA发射的“凤凰号”上也搭载了一台磁场质谱仪, 该质谱仪的质量为5.7 kg, 功率为13 W, 体积约为24 cm×23 cm×18 cm, 用以分析火星土壤中的挥发分。该质谱仪可以用2种发射电流(25, 200 μA)电离中性气体, 有质量数分别为0.7–4, 7–35, 14–70, 28–140 amu的4个通道, 最高质量数离子通道的分辨率可达140^[39]。部分磁场质谱仪参数可参见表2。

3.2 四极杆质谱仪

四极杆质谱仪是根据马修方程(不同荷质比的离子是否能够通过四根杆子构成的电场到达检测器)设计的质谱仪。为了探测木星大气成分, 1995年发射的“伽利略号”就搭载了一台四极杆质谱仪^[40]。整个质谱仪的外壳采用钛合金制作, 动态量程为 1×10^8 , 质量扫描范围为2–150 amu, 平均功率为13 W, 质量为13.2 kg。

为了分析土星外围低能离子和中性气体, NASA在1997年10月15日发射的“卡西尼-惠更斯号”搭载了离子和中性粒子质谱仪, 其核心是一个四极杆质谱仪^[41]。该四极杆的长度为10 cm, 射频频率分别为1.64和3.75 MHz, 可以对质量数为1–8和12–99 amu的离子

表 2 “阿波罗15号”“罗塞塔号”“凤凰号”上磁场质谱仪参数对比

Table 2 Comparison of magnetic field mass spectrometer parameters on Apollo 15, Rosetta, and Phoenix

参数	“阿波罗15号”	“罗塞塔号”	“凤凰号”
探测目标	月球	67P	火星
最低检测线	小于 10^{-13} torr	小于 10^{-14} mbar	1×10^{-13} mbar
灵敏度	3×10^{-5} A/torr (N ₂)	10^{-3} A/mbar 10^{-5} A/mbar	—
质量范围 (amu)	12–66	12–150	0.7–4, 7–35, 14–70, 28–140
分辨率	—	3000 (低灵敏度)	最高140
重量 (kg)	11	16.2	5.7
包络 (cm)	30×32×23	63×63×26	24×23×18
功率 (W)	—	19	13

进行分析。该仪器的重量为10.28 kg, 包络尺寸为20.3 cm×42.2 cm×36.5 cm。在休眠状态下的平均功率为13.1 W, 闭源中性粒子测量模式下平均功率为23.3 W, 开源离子测量模式下平均功率为20.9 W。

“惠更斯号”是“卡西尼号”的子飞船, 随“卡西尼号”一起发射升空, 于2004年12月25日与母船脱离, 飞向了土卫六。惠更斯探测器上搭载的气相层析质谱仪是一台气相色谱与四极杆质谱仪联用的设备^[33], 其质谱仪是双曲面杆四极杆质谱仪, 携有5个铼钨丝的EI源和2个分别在脉冲模式和模拟电流模式下工作的电子倍增管^[42,43]。

2011年11月NASA发射火星“好奇号”通过分析和生命相关的元素或分子以探索火星过去和现在是否具有生物迹象。其搭载了多种科学仪器, 其中质量约占“好奇号”上所有科学仪器的1/2的SAM可谓是“好奇号”的核心, 该分析仪由四极杆质谱仪、激光光谱仪和气相色谱仪3个独立的仪器构成, 四极杆质谱仪的质量分析器采用15.24 cm长, 场半径0.5 cm的双曲面型四极杆, 与之相配的3个射频频率可以实现2–535 amu范围的分析^[32]。

2013年11月19日, NASA发射的“火星大气与挥发演化”(MAVEN)探测器上搭载了一台中性气体和离子质谱仪^[44](NGIMS), 对火星上大气层组成和结构进行测量, 其上面的质谱仪是开源和闭源两种工作模式的双曲面四极杆质谱仪, 其质量分析范围为2–150 amu, 部分四极杆质谱仪参数可参见表3。

3.3 其他质谱仪和激光谱仪

单极质谱仪是指在射频场中离子因为质荷比不同而分离的质谱仪^[31]。射频质谱仪是利用RF场共振使不

同质荷比拥有不同能量而分离的质谱仪^[45,46]。1973年, 苏联为了研究火星表面及大气成分、结构等性质, 发射了带有一台三段式Bennett质量分析器的“火星6号”探测器^[31]。

离子阱质谱仪的核心是环行电极和上下两个端盖电极构成的三维四极场, 通过改变电场可以把储存在阱里的不同质荷比的离子推出阱外进行检测。“罗塞塔号”的“菲莱”着陆器上搭载了该类型质谱仪^[26]。该质谱仪的总质量为4.5 kg, 体积为8 cm×10 cm×5.5 cm^[47]。

飞行时间质谱是使能量相同质荷比不同的离子在飞行管中飞行时间不同而分离的质谱仪^[48]。1984年由苏联发射的“维加号”和1999年2月7日NASA发射的“星尘号”都携带有飞行时间质谱仪, 但都是主要用来分析灰尘颗粒^[34]。在挥发分分析方面, 2004年发射的“罗塞塔号”轨道器上的粒子中性分析轨道分析仪(ROSINA)分析彗星表面挥发分和电离层组成, 除前文提到的一台质量范围在12–150 amu磁场质谱仪外, 还有一台是质量范围在1–300 amu的反射式飞行时间质谱仪^[38]。

气体激光光谱仪是以激光为光源穿过待测气体, 通过测定其特征光谱吸收强度来测定气体及同位素含量的仪器。“好奇号”首次利用该仪器对火星表面挥发分中CO₂和CH₄中的C同位素以及H₂O和CO₂中的O同位素进行分析^[32]。

4 未来挥发分探测展望

4.1 月球挥发分探测展望

对于月球表面挥发分, 虽然“阿波罗17号”LACE上的质谱仪确实对稀薄的月球外逸层进行了表面挥发分测量。但是到目前为止, 还没有在月球上风化层中进行

表3 “伽利略号”“卡西尼号”“惠更斯号”上四极杆质谱仪参数对比

Table 3 Parameters comparison table of quadrupole mass spectrometer on Galileo, Cassini and Huygens

参数	“伽利略号”	“卡西尼号”	“惠更斯号”
质量范围 (amu)	2–19, 20–150	1–8, 12–99	2–141
重量 (kg)	13.2	10.29	17.3
包络 (cm)	Φ18.4×45	20.3×42.2×36.5	Φ19.8×47
功率 (W)	13	23.3, 测量中性气体 20.9, 测量离子	41

挥发性物质测量. 根据前文所述研究月球挥发分意义深远, 月球原位挥发分测量成为多国后期探月工程的主要任务之一.

NASA提出的对月球风化层进行热解挥发分分析(Volatile Analysis by Pyrolysis of Regolith, VAPoR), 采用氧化锆包铂电阻丝方式加热样品, 加装飞行时间质谱仪对挥发分进行测量^[25], 主要探测C, H, O, N, S, He, Ne, Ar的含量及同位素组成, 探究碳氢化合物赋存形式、太阳风和宇宙射线对月表挥发分的影响、是否存在来自月球内部的挥发分以及K-Ar定年. 整个仪器拟用热解法提取6个独立样品的挥发分, 最高加热温度为1400°C. 首先通过巡视器上的机械臂或宇航员将10–100 mg处理好的样品放入小样品罐里, 其次通过传动机构将样品转移至质谱气体进样口处, 然后对样品进行线性或阶段加热的方式处理样品(图1), 最后采用小型飞行时间质谱仪分析挥发分成分和同位素. 该质谱仪的分辨率为500 ($m/\Delta m=500$), 从而能够区分³He和HD, HDO和H₂O, CO和N₂等的互相干扰. 其可测质量范围为1–1000 amu.

另外一个由NASA提出的挥发分提取测量设备, 包括氧和挥发分提取装置(Oxygen and Volatile Extraction Node, OVEN)和月球挥发分分析装置(Lunar Advanced Volatile Analysis, LAVA)两个子系统^[49].

OVEN包含6个铬镍铁合金坩埚, 这些坩埚放在一个可以旋转360°的转盘上. 样品通过样品传送容器(STR)进入系统. 系统内有一个测压元件和机械爪组件对坩埚和样品进行称重, 然后在盖子压紧密封后对样品进行加热. 该装置可以将样品加热到150°C,

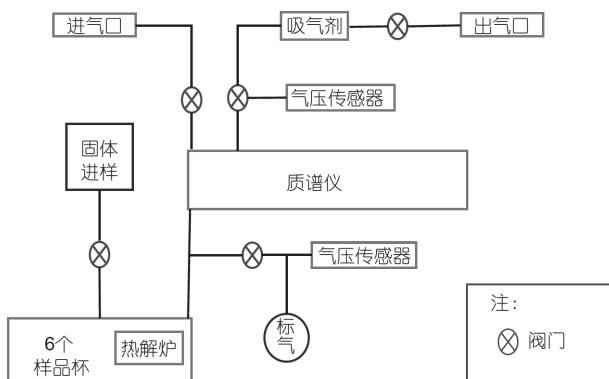


图 1 风化层热解挥发分析原理示意图

Figure 1 Schematic diagram of pyrolysis volatilization analysis of regolith.

350°C, 450°C, 其重量大约为12.5 kg, 稳定工作状态的功率会大于50 W. LAVA子系统用来鉴别从月球风化层演化而来的挥发物, 其主要仪器是气相色谱-质谱仪(GC-MS). 目前其质谱仪包含一个四极杆质谱仪和一个磁偏转质谱或其中之一.

处理和分析月球极地挥发分的科学实验室(Processing and Analysis of Lunar Polar Volatiles, ProSPA)是ESA提出分析月球极区挥发分的一套载荷, 该载荷可以分析月球次表层1.2 m处的样品, 样品加热温度可以达到900°C, 同时搭载了离子阱和磁偏转质谱仪, 可以分析2–200 amu的挥发分, 该载荷预计重量在10 kg左右, 峰值功率在70 W左右.

英国Open大学提出的月球挥发性资源分析包(Lunar Volatile Resources Analysis Package, L-VRAP)已被计划用于ESA未来的月球着陆探测任务^[50]. L-VRAP从探究挥发分来源和开发利用挥发分资源出发设计. 该设备通过配合其他机构送样, 然后利用转动机构换样, 通过加热的方式提取月表的挥发分. 挥发分分析方面采用双质谱仪系统(离子阱质谱仪和磁偏转质谱仪), 可以分析2–150 amu的挥发分, 能够满足任务中对挥发分的检测、定量和特征分析的要求, 通过使用适当的取样技术, 还可以分析来自风化层或大气(外逸层)的挥发物. 此外, 由于L-VRAP具有确定同位素组成的能力, 可能厘定在月球上发现的挥发物的来源(月球本身、月外, 还是任务本身带来的污染物). 该载荷目前设计的总重量在10 kg以内, 平均功率在10 W左右.

美国NASA计划2024年实施的“阿耳特弥斯”月球计划将搭载一台极地挥发分探测车(Volatiles Investigating Polar Exploration Rover, VIPER). 其目标在于探测月球水的分布、起源和利用. 其中直接探测挥发分的载荷为月球原位探测质谱仪(Mass Spectrometer Observing Lunar Operations, MSolo), 该载荷配备有高性能四极杆质谱仪可以对1–100 amu的离子进行分析, 该载荷和新地形风化层冰钻(The Regolith and Ice Drill for Exploring New Terrain, TRIDENT)配合使用可以鉴别月壤中挥发分的物质成分(特别是水)和丰度较高同位素的比值^[51].

4.2 火星探测展望

为了探索火星表面至2 m深处地质样品中挥发分

成分, ESA和俄罗斯联合火星探测任务ExoMars 2018(拟计划2018年发射, 后因部分有效载荷交付延迟而推迟)搭载有火星有机分子分析仪(Mars Organic Molecule Analyzer, MOMA). 该仪器通过高温加热(60 W可以加热1300°C)钻取后磨碎的岩芯样品, 然后经气相色谱(GC)后进入质谱仪进行分析, 该质谱仪是一个双源线性离子阱, 采用双射频源设计, 射频频率分别为0.7和1.5 MHz, 可分析质量数为20–2000 amu的挥发分^[52].

参考文献

- 1 Glavin D P, Malespin C, ten Kate I L, et al. Volatile analysis by pyrolysis of regolith for planetary resource exploration. In: 2012 IEEE Aerospace Conference. Big Sky, 2012
- 2 Lin Y T. Key issues of the formation and evolution of the Moon (in Chinese). *Geochimica*, 2010, 39: 1–10 [林杨挺. 月球形成和演化的关键科学问题. 地球化学, 2010, 39: 1–10]
- 3 Colaprete A, Schultz P, Heldmann J, et al. Detection of water in the LCROSS ejecta plume. *Science*, 2010, 330: 463–468
- 4 Bussey D B J, Fristad K E, Schenk P M, et al. Constant illumination at the lunar north pole. *Nature*, 2005, 434: 842
- 5 Cohen B A, Swindle T D, Kring D A. Support for the lunar cataclysm hypothesis from lunar meteorite impact melt ages. *Science*, 2000, 290: 1754–1756
- 6 Crider D H, Vondrak R R. Hydrogen migration to the lunar poles by solar wind bombardment of the Moon. *Adv Space Res*, 2002, 30: 1869–1874
- 7 Maria G D, Balducci G, Guido M, et al. Mass spectrometric investigation of the vaporization process of Apollo 12 lunar samples. In: Proceedings of the Second Lunar Science Conference Volume 2. Cambridge: M.I.T. Press, 1971. 1367–1380
- 8 Gibson E K, Johnson S M. Thermal analysis–inorganic gas release studies of lunar samples. In: Proceedings of the Second Lunar Science Conference Volume 2. Cambridge: M.I.T. Press, 1971. 1351–1366
- 9 Simoneit B R, Christiansen P C, Burlingame A L. Volatile element chemistry of selected lunar, meteoritic, and terrestrial samples. In: Proceedings of the Fourth Lunar Science Conference Volume 4. Cambridge: M.I.T. Press, 1973. 1635–1650
- 10 Saal A E, Hauri E H, Cascio M L, et al. Volatile content of lunar volcanic glasses and the presence of water in the Moon’s interior. *Nature*, 2008, 454: 192–195
- 11 Fegley B H, Swindle T D. Lunar volatiles: Implications for lunar resource utilization. In: Lewis J S, ed. Resources of Near-Earth Space, 10. Tucson: University of Arizona Press, 1993. 67–426
- 12 Stubbs T, Horanyi M, Mahaffy P, et al. The effects of meteoroid streams on the lunar environment: Observations from the LADEE mission. In: 40th COSPAR Scientific Assembly. Moscow, 2014
- 13 Goesmann F, Brinckerhoff W B, Raulin F, et al. The Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) instrument: Characterization of organic material in martian sediments. *Astrobiology*, 2017, 17: 655–685
- 14 Summons R E. The exceptional preservation of interesting and informative biomolecules. *Paleontol Soc Pap*, 2014, 20: 217–236
- 15 Voosen P. NASA Curiosity rover hits organic pay dirt on Mars. *Science*, 2018, 360: 1054–1055
- 16 Webster C R, Mahaffy P R, Atreya S K, et al. Background levels of methane in Mars’ atmosphere show strong seasonal variations. *Science*, 2018, 360: 1093–1096
- 17 Ji J H. Scientific significance and enlightenment of carrying out deep space exploration of asteroids and comets (in Chinese). *Natl Defense Tech Ind*, 2011, 4: 54–55 [季江徽. 开展小行星彗星深空探测的科学意义和启示. 国防科技工业, 2011, 4: 54–55]
- 18 Zhao H B, Xu W B, Ma Y H. Scientific targets and exploration plan of deep space exploration of asteroids (in Chinese). In: Proceedings of the First Academic Conference of Deep Space Exploration Technology Committee of Chinese Society of Astronautics. Harbin, 2005 [赵海斌, 徐伟彪, 马月华. 小行星深空探测的科学目标与探测计划. 见: 中国宇航学会深空探测技术专业委员会第一届学术会议论文集. 哈尔滨, 2005]
- 19 Biermann L, Lust R. Comets: Structure and Dynamics of Tails. In: *The Moon Meteorites and Comets*. Chicago: University of Chicago Press,

4.3 小天体挥发分探测展望

2019年4月, 国家航天局发布了小行星探测任务有效载荷和搭载项目机遇公告, 公告中提出: 中国深空探测规划中的小行星探测任务已经确定, 计划对近地小行星2016HO3进行采样返回和主带彗星311P进行绕飞探测. 该计划搭载了带电粒子与中性粒子分析仪和喷发物分析仪可以用来探测小天体挥发分的物质组成, 对研究主带彗星喷发机制和地球挥发分起源具有重要意义.

1963. 618

- 20 Wiens R C, Bochsler P, Burnett D S, et al. Solar and solar-wind isotopic compositions. *Earth Planet Sci Lett*, 2004, 222: 697–712
- 21 Lin Y T. Key questions of solar system formation and exploration of small celestial bodies (in Chinese). *Space Debris Res*, 2019, 19: 14–21 [林杨挺. 太阳系起源与小天体探测的前沿科学问题. 空间碎片研究, 2019, 19: 14–21]
- 22 Bockelée-Morvan D, Lis D C, Wink J E, et al. New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) investigating the link between cometary and interstellar material. *Astron Astrophys*, 2000, 353: 1103–1114
- 23 Schulz R, Owens A, Rodriguez-Pascual P M, et al. Detection of water ice grains after the DEEP IMPACT onto Comet 9P/Tempel 1. *Astron Astrophys*, 2006, 448: L53–L56
- 24 De Sanctis M C, Capaccioni F, Ciarniello M, et al. The diurnal cycle of water ice on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko. *Nature*, 2015, 525: 500–503
- 25 Getty S A, ten Kate I L, Feng S H, et al. Development of an evolved gas-time-of-flight mass spectrometer for the Volatile Analysis by Pyrolysis of Regolith (VAPoR) instrument. *Int J Mass Spectrometry*, 2010, 295: 124–132
- 26 Boynton W V, Bailey S H, Hamara D K, et al. Thermal and evolved gas analyzer: Part of the Mars Volatile and Climate Surveyor integrated payload. *J Geophys Res*, 2001, 106: 17683–17698
- 27 Goesmann F, Rosenbauer H, Roll R, et al. COSAC, the cometary sampling and composition experiment on Philae. *Space Sci Rev*, 2007, 128: 257–280
- 28 Wright I P, Barber S J, Morgan G H, et al. Ptolemy—An instrument to measure stable isotopic ratios of key volatiles on a cometary nucleus. *Space Sci Rev*, 2007, 128: 363–381
- 29 Mahaffy P. Exploration of the habitability of Mars: Development of analytical protocols for measurement of organic carbon on the 2009 Mars Science Laboratory. *Space Sci Rev*, 2008, 135: 255–268
- 30 Bennett W H. Radiofrequency mass spectrometer. *J Appl Phys*, 1950, 21: 143–149
- 31 Zhou Z Q, Lü H, Zhang D. Application of mass spectrometer in deep space exploration (in Chinese). *Chin J Mass Spectrom*, 2015, 36: 492–505 [周志权, 吕浩, 张栋, 等. 质谱仪在深空探测中的应用. 质谱学报, 2015, 36: 492–505]
- 32 Mahaffy P R, Webster C R, Cabane M, et al. The sample analysis at mars investigation and instrument suite. *Space Sci Rev*, 2012, 170: 401–478
- 33 Wang Z C, Qiu J W, Guo M R, et al. The application of mass spectrometer in the analysis of planetary atmosphere and soil composition (in Chinese). *China Sci Tech Inform*, 2009, 21: 43–45 [汪志成, 邱家稳, 郭美如, 等. 质谱计在行星大气和土壤成分分析中的应用. 中国科技信息, 2009, 21: 43–45]
- 34 Nier A O, Hoffman J H, Johnson C Y, et al. Neutral composition of the atmosphere in the 100- to 200-kilometer range. *J Geophys Res*, 2012, 69: 979–989
- 35 Hoffman J H, Hodges R R, Evans D E. Lunar orbital mass spectrometer experiment. In: Proceedings of the Third Lunar Science Conference, Supplement 3, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Cambridge: M.I.T. Press, 1972. 2205–2216
- 36 Hoffman J H, Hodges R R, Johnson F S, et al. Lunar atmospheric composition results from Apollo 17. In: *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*. Houston, 1973
- 37 Hoffman J H, Griffin T P, Limero T, et al. Space applications of mass spectrometry. 2010. <https://ntrs.nasa.gov/api/citations/20100039433/downloads/20100039433.pdf>
- 38 Balsiger H, Altweig K, Bochsler P, et al. Rosina-Rosetta orbiter spectrometer for ion and neutral analysis. *Space Sci Rev*, 2007, 128: 745–801
- 39 Hoffman J, Chaney R, Hammack H. Phoenix mars mission—The thermal evolved gas analyzer. *J Am Soc Mass Spectrom*, 2008, 19: 1377–1383
- 40 Niemann H B, Harpold D N, Atreya S K, et al. Galileo Probe Mass Spectrometer experiment. *Space Sci Rev*, 1992, 60: 111–142
- 41 Waite Jr. J H, Lewis W S, Kasprzak W T, et al. The Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS) investigation. *Space Sci Rev*, 2004, 114: 113–231
- 42 Niemann H, Atreya S, Bauer S J, et al. The gas chromatograph mass spectrometer aboard Huygens. In: *Huygens: Science, Payload and Mission. Proceedings of an ESA conference*. European Space Agency, 1997. 85–107
- 43 Niemann H B, Atreya S K, Demick J E, et al. Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment. *J Geophys Res*, 2010, 115: E12006
- 44 Benna M, Mahaffy P R, Grebowsky J M, et al. First measurements of composition and dynamics of the Martian ionosphere by MAVEN's Neutral Gas and Ion Mass Spectrometer. *Geophys Res Lett*, 2016, 42: 8958–8965

- 45 Ryan K R, Green J H. Performance of a Bennett radio-frequency mass spectrometer. *J Sci Instrum*, 1965, 42: 455–460
- 46 Zhang C Z, Zhang Z X, Ren H X, et al. An experimental study of Bennett type radio frequency mass spectrometer (in Chinese). *J Peking Univ (Nat Sci)*, 1964, 2: 169–180 [张承佐, 张兆祥, 任华巽, 等. Bennett型射频质谱计的实验研究. 北京大学学报(自然科学), 1964, 2: 169–180]
- 47 Todd J F J, Barber S J, Wright I P, et al. Ion trap mass spectrometry on a comet nucleus: The Ptolemy instrument and the Rosetta space mission. *J Mass Spectrom*, 2007, 42: 1–10
- 48 Guo C J, Huang Z X, Chen H Y, et al. The development and status of domestic time-of-flight mass spectrometer (in Chinese). *Modern Instrum*, 2007, 4: 1–5 [郭长娟, 黄正旭, 陈华勇, 等. 飞行时间质谱仪国内研究状况及发展趋势. 现代仪器, 2007, 4: 1–5]
- 49 Egges J, Soares C E, Wooldridge E M, et al. LAVA subsystem integration and testing for the Resolve payload of the Resource Prospector mission: Mass spectrometers and gas chromatography. In: Proceedings Volume 9952, Systems Contamination: Prediction, Control, and Performance 2016. San Diego, 2016. 99520F
- 50 Wright I P, Sheridan S, Morse A D, et al. L-VRAP—A lunar volatile resources analysis package for lunar exploration. *Planet Space Sci*, 2012, 74: 254–263
- 51 Ennico-Smith K, Colaprete A, Elphic R, et al. The volatiles investigating polar exploration rover payload. In: 51st Lunar and Planetary Science Conference. 2020
- 52 Arevalo R J, Brinckerhoff W, Amerom F V, et al. Design and demonstration of the Mars Organic Molecule Analyzer (MOMA) on the ExoMars 2018 rover. In: IEEE Aerospace Conference. Big Sky, 2015

Extraction and analysis of planetary volatiles

LIU ZiHeng^{1*}, YE HanQing^{1,2}, HE HuaiYu¹, SU Fei¹, LIU RanRan³ & LI JianNan¹

¹ Institute of Geology and Geophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³ Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China

Planetary volatiles refer to material components that can be separated from a solid sample as a gas phase via physical processes such as impact and heating. On the one hand, these materials are crucial for studying the formation of the solar system and the evolution of planets and their satellites. On the other hand, they provide resources for deep space exploration. Along with the exploration of deep space in recent decades, the detection of volatiles has also advanced our understanding of the cosmos. For example, the discovery of the Moon's polar ice has changed the impression that the Moon seriously lacks volatiles, the discovery of suspected biogenic methane on Mars has rekindled people's hope that Mars may once have harbored life, and studies of the hydrogen isotopes in comet 67P have suggested that most of the water on Earth had come from asteroids instead of comets. The combination of pyrolysis in a high-temperature furnace with mass spectrometry is the main method used to extract and analyze volatiles from deep space. This paper summarizes the extraction methods used and the functional parameters of volatile extraction payloads in deep space exploration and compares the performance indexes of the mass spectrometers used for volatile analysis. Furthermore, this paper introduces some volatiles payloads that may be extracted and analyzed in future deep space exploration missions.

planetary volatiles, high temperature furnace, high temperature pyrolysis, mass spectrometer

PACS: 96.12.Kz, 96.12.ka, 95.55.Pe, 82.80.Ms, 07.20.Hy

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0071](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0071)