

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia "Galileo Galilei" Corso di Laurea in Astronomia

Rapporti isotopici nelle comete e confronto con quelli degli altri corpi del Sistema Solare

Relatore

Prof.ssa Monica Lazzarin

Laureanda Angelica Soccal Matricola 1123331

Anno Accademico 2018/2019

A Ludovica e Aurora

INDICE

Introduzione	1
1 Le comete	3
1.1 Composizione chimica e caratteristiche	3
1.2 Origine e collocazione nel Sistema Solare	9
2 I rapporti isotopici nelle comete	15
2.1 Gli isotopi e il frazionamento isotopico	.15
2.2 Stime dei principali rapporti isotopici	.20
2.2.1 Il rapporto deuterio/idrogeno: D/H	22
2.2.2 Il rapporto tra gli isotopi dell'azoto: ${}^{14}N/{}^{15}N$	30
2.2.3 Il rapporto tra gli isotopi del carbonio: ${}^{12}C/{}^{13}C$.37
2.2.4 Il rapporto tra gli isotopi dell'ossigeno: ¹⁶ O/ ¹⁸ O	.43
2.2.5 Il rapporto tra gli isotopi dello zolfo: ${}^{32}S/{}^{34}S$	46
3 Metodi di misurazione degli isotopi	49
3.1 Osservazione da Terra	.50
3.1.1 Gli spettri cometari e la spettroscopia	.51
3.1.2 Campioni disponibili per l'analisi in laboratorio	.60
3.2 Osservazione dallo spazio	.62
3.2.1 La spettrometria di massa	62
3.2.2 Missioni spaziali per lo studio delle comete	
Conclusione	71
Bibliografia	73

INTRODUZIONE

I rapporti isotopici sono uno strumento utile per indagare le origini del Sistema Solare. La conoscenza di questi rapporti è particolarmente rilevante per i corpi minori del Sistema Solare poiché si suppone che questi oggetti abbiano preservato il materiale primitivo della nebulosa solare dal tempo della formazione del sistema planetario 4.6 miliardi di anni fa; a causa delle loro piccole dimensioni e masse e, nel caso delle comete, per la loro prolungata permanenza a grandi distanze dal Sole, non hanno subito apprezzabili fenomeni di evoluzione geologica.

La conoscenza attuale di molti aspetti dei fenomeni cometari deriva direttamente o indirettamente dallo studio e analisi degli spettri delle comete. Molte specie atomiche e molecolari sono state identificate in tali spettri grazie al continuo miglioramento delle risoluzioni spettrali e all'estensione del range spettrale dalla usuale regione ottica all'ultravioletto, all'infrarosso e al radio. Inoltre, grazie alle missioni spaziali, è stato possibile misurare in situ questi rapporti attraverso spettrometri di massa presenti nelle sonde.

Questo lavoro vuole essere un riassunto dei dati finora raccolti sui rapporti isotopici D/H, ${}^{14}N/{}^{15}N$, ${}^{16}O/{}^{18}O$, ${}^{12}C/{}^{13}C$ e ${}^{32}S/{}^{34}S$ nelle comete.

Successivamente a una breve introduzione sulle comete nel primo capitolo, nel secondo sono raccolte le misure fatte sugli isotopi, con un confronto con gli standard di riferimento relativi alla Terra e con i rapporti degli altri oggetti del Sistema Solare (Sole, pianeti, satelliti, ...), quando disponibili.

Infine, nel terzo capitolo vengono accennate le tecniche di misura dei rapporti, ossia la spettroscopia ad alta risoluzione e la spettrometria di massa, effettuate da Terra e dallo spazio e riportati gli esempi dei campioni da cui è possibile ricavare direttamente i valori di tali rapporti.

CAPITOLO 1

<u>Le comete</u>

Le comete sono una delle componenti dell'ampio e variegato gruppo dei corpi minori del Sistema Solare, categoria a cui appartengono i piccoli oggetti non classificabili come stelle, pianeti o satelliti. Di questa categoria quindi fanno parte principalmente asteroidi, meteoriti, centauri trans-nettuniani, oggetti di transizione e, per l'appunto, le comete. Esse sono i più antichi residui della formazione ed evoluzione primordiale del Sistema Solare che possiamo ancora "interrogare direttamente" e il loro studio può fornire informazioni preziose sulla formazione del Sistema Solare stesso.

Negli ultimi decenni, grazie soprattutto alle missioni spaziali, si è cominciato a delineare uno scenario un po' più chiaro sulla loro origine ed evoluzione ed a comprendere i processi chimico-fisici che hanno luogo durante il loro passaggio in prossimità del Sole.

<u>1.1 Composizione chimica e caratteristiche</u>

Sulla base delle osservazioni fatte da Terra e dallo spazio, è stato possibile distinguere nella struttura di una cometa quattro componenti principali: il nucleo, la chioma, la coda di plasma e la coda di polvere (in Fig1 un'immagine di una cometa e le sue componenti). Il nucleo cometario è una struttura solida che costituisce la parte permanente di una cometa nel suo moto di rivoluzione attorno al Sole (in Fig2 immagine del nucleo della cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko).



Fig1. Struttura di una cometa.



Fig2. Immagine del nucleo della cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko. (Image Credit: ESA/Rosetta/NAVCAM)

Negli anni si sono susseguite varie teorie sui modelli di nucleo cometario, tra cui il modello a "palla di neve sporca" proposto da Fred Whipple nel 1950, secondo il quale i nuclei delle comete sarebbero dei conglomerati compatti di ghiacci (specialmente d'acqua) e materiale refrattario, capaci di "sopravvivere" a passaggi ravvicinati al Sole senza volatilizzare del tutto. Con l'avvicinamento della cometa di Halley (in Fig3) nel 1986, verificando che la componente volatile era inferiore di quella ipotizzata da Whipple, il modello venne ampliato e le comete vennero descritte come degli agglomerati di roccia e ghiacci.



Fig3. Immagine del nucleo della cometa 1P/Halley, osservato dalla missione Giotto nel 1986. (Image Credit: Halley Multicolour Camera Team, Giotto, ESA)

Riguardo la struttura interna, i nuclei non presentano una differenziazione radiale, cioè manca un interno stratificato come è tipico nei pianeti. La composizione, mediamente, rimane la stessa nel tempo e anche le abbondanze atomiche e molecolari e la forza degli strati non cambiano con la profondità.

Le dimensioni del nucleo di una cometa sono difficili da ottenersi direttamente da Terra dato che non si è generalmente in grado di risolverlo otticamente, sappiamo che possiedono nuclei di forma irregolare, la cui dimensione varia da qualche centinaio di metri a qualche centinaio di chilometri; sono i corpi più scuri del Sistema solare, possiedono infatti una bassa albedo, hanno una struttura porosa, con basse densità, e poco compatta, si possono frammentare spontaneamente (la cometa Shoemaker-Levi 9 è l'unica per cui è conosciuta una causa di frammentazione identificabile, ovvero l'attrazione gravitazionale di Giove; Fig4).



Fig4. Elaborazione da una serie di scatti dalle fotocamere del telescopio spaziale Hubble. Tra il 16 e il 22 luglio 1994 ventuno frammenti identificabili come parti della cometa Shoemaker-Levy 9 sono precipitati su Giove: è stata la prima volta nella storia che si è potuto prevedere e poi osservare la collisione tra due corpi del Sistema Solare, un evento considerato molto raro. (Image Credit: JPL, NASA)

I primi cambiamenti superficiali di un nucleo avvengono quando ancora si trova nella Nube di Oort o nella Fascia di Kuiper, poiché è esposto continuamente all'irradiazione da parte dei raggi cosmici galattici, l'azione dei quali indebolisce i legami molecolari dei ghiacci. La tipica reazione chimica quando i ghiacci sono irradiati è la liberazione di idrogeno, che favorisce la formazione di legami con il carbonio. I ghiacci irradiati diventano sempre più scuri, in quanto una parte di essi è trasformata in materiale refrattario. La crosta che si forma si chiama mantello di irradiazione e spiega i bassi valori dell'albedo delle comete. I cambiamenti più importanti però avvengono nel corso dei passaggi successivi al perielio: in seguito al riscaldamento solare gli elementi volatili presenti sulla superficie sublimano e allontanandosi dal nucleo ricadono sulla superfici e creano un accumulo sulle zone meno attive, formando una sorta di schermo isolante (chiamato mantello roccioso) di spessore variabile che protegge i ghiacci sottostanti dalla radiazione incidente. La formazione progressiva della crosta può spiegare l'indebolimento dell'attività cometaria fino ad arrivare anche allo spegnimento definitivo della cometa.

Un nucleo cometario è un oggetto transiente, destinato a perdere le sue caratteristiche in tempi scala di qualche migliaio di anni. I possibili processi responsabili dell'eliminazione di una cometa sono: la disintegrazione del nucleo, l'impatto del nucleo su un pianeta o sul Sole, la perdita di tutti i componenti volatili, la formazione di una crosta non volatile in superficie (come detto precedentemente). Sul nucleo cometario inoltre agiscono diverse fonti di calore: la radiazione solare, i raggi cosmici, i decadimenti radioattivi, e diversi processi endogeni ed esogeni (sublimazioni, reazioni chimiche, ...); processi che hanno alterato la composizione dei nuclei dalla loro formazione ad oggi.

La chioma e la coda appaiono quando la cometa si avvicina al Sole e risultano dall'interazione della radiazione solare e del vento solare con un oggetto molto piccolo che è il nucleo cometario. Queste due componenti sono pertanto delle caratteristiche transitorie, che si presentano per qualche settimana o mese in prossimità del loro passaggio al perielio, e quando sono presenti la cometa viene detta attiva.

Finché si trovano lontane dal Sole, le comete risultano invisibili. A una distanza dal Sole inferiore a circa 3 UA, il materiale superficiale sublima per effetto del calore solare; evaporano alcuni gas e si innescano subito delle reazioni fotochimiche sui composti gassosi. In tal modo si forma una sfera di gas rarefatta detta chioma (in Fig5 un'immagine della chioma della cometa 45P/Honda-Mrkos-Pajdušáková), la cui estensione aumenta con l'avvicinarsi dal Sole, fino a raggiungere anche qualche milione di chilometri.



Fig5. Cometa 45P/Honda-Mrkos-Pajdušáková fotografata al momento di massima vicinanza alla Terra, il 12 febbraio 2017. È possibile osservare la sottile coda di ioni e la chioma color verde, debole ma espansa. (Image Credit: Fritz Helmut Hemmerich)

La componente di polveri riflette lo spettro continuo solare al quale si sovrappone uno spettro di forti righe e bande di emissione da parte dei gas neutri che formano la chioma. Alla luce solare riflessa, la chioma di polvere aggiunge la propria emissività termica, che a causa della bassa temperatura è collocata nel lontano infrarosso, non visibile dunque da Terra. Attorno alla chioma, e poi attorno a tutta la cometa, si forma un alone di enorme dimensione di idrogeno, invisibile da Terra poiché osservabile nella regione ultravioletta dello spettro, derivante dalla dissociazione di H₂O.

Per la maggior parte delle comete è possibile suddividere la chioma in 3 regioni principali: chioma interna, che è la zona di produzione delle molecole madri, a simmetria sferica e poco estesa, con un raggio di circa 10^4 km; chioma visibile o radicale, cioè la zona di espansione delle specie prodotte, ovvero le molecole figlie, si estende fino a 10^5 km; e chioma atomica, ovvero la zona di distruzione per ionizzazione e di scambio con il vento solare, con dimensioni fino a 10^7 km.

La chioma osservata è costituita principalmente da polvere (ovvero grani di materiale refrattario ricoperti da ghiacci), molecole, radicali neutri, specie atomiche e ioni molecolari. Dall'analisi della composizione chimica della chioma è possibile risalire alla composizione del nucleo, essendo quest'ultimo inaccessibile alle osservazioni. Le specie osservate in essa, molecole figlie, sono per la maggior parte frammenti molecolari provenienti da molecole più complesse costituenti il nucleo, dette molecole madri. Le molecole genitrici o madri vengono prodotte direttamente dalla sublimazione dei ghiacci nucleari, solitamente ghiaccio d'acqua, diossido di carbonio, metano, ammoniaca e altre molecole complesse. Le molecole figlie sono invece radicali neutri prodotti dalle molecole madri per fotodissociazione e fotoionizzazione (CO, CN, C₂, OH, CH, NH₂).

Le nostre conoscenze riguardo la composizione chimica delle comete si basano su dati ottenuti soprattutto da osservazioni spettroscopiche delle chiome. Solo nel 1986, la prima analisi in situ delle particelle di polvere della cometa 1P/Halley con le missioni Giotto, Vega 1 e Vega 2 rivelarono che queste particelle contenevano minerali e materiale carbonioso, fatto da atomi di C, H, O e N.

Oggigiorno sappiamo che il nucleo è composto principalmente da ghiaccio di H_2O . Sono inoltre presenti, allo stato solido CO, CO₂, NH₃, CH₄, HCN, C₂N₂ e molte altre molecole, in aggiunta a frammenti di roccia contenente silicati e polvere. Le comete contengono inoltre un'ampia varietà di composti organici quali metanolo CH₃OH,

formaldeide HCHO, etanolo CH₃CH₂OH, etano CH₃CH₃, molecole più complesse come idrocarburi a catena lunga e amminoacidi (nel 2004 la sonda Stardust passò attraverso la coda della cometa Wild 2 raccogliendo molte particelle di polvere, in questo campione erano presenti molte molecole organiche, tra cui la glicina, confermata da Rosetta).

Procedendo in direzione del Sole, a una distanza inferiore a circa 1.5 UA dalla stella, le forze esercitate sulla chioma dalla pressione di radiazione del Sole e dal vento solare, spingono il materiale nella direzione opposta e conducono alla formazione di un'enorme coda. Al contrario di quelle del nucleo, le dimensioni della coda sono enormi, aggirandosi spesso intorno a qualche decina di milioni di chilometri in lunghezza e 1 o 2 milioni di chilometri in larghezza. Gli atomi ionizzati carichi elettricamente vengono spazzati lontano direttamente dal campo magnetico del vento solare, formando dritte code di ioni (code di tipo I, di plasma o di gas), che seguono le linee del campo magnetico locale piuttosto che traiettorie orbitali. Al contrario, le particelle di polvere non vengono sospinte indietro dal vento solare ma dalla pressione di radiazione. Le code di polvere, o code di tipo II, sono larghe e piatte, diventano più grandi man mano che la cometa si avvicina al Sole e sono curve per il moto della cometa.

Le code di polvere hanno tempi di evoluzione che vanno dalle ore ai pochi giorni e raggiungono il massimo sviluppo quando la cometa è al perielio; all'allontanarsi da questo punto, la struttura scompare progressivamente in accordo con la generale diminuzione della produzione di polvere da parte del nucleo.

1.2 Origine e collocazione nel Sistema Solare

Come tutti i corpi del Sistema solare, anche le comete sottostanno alle leggi gravitazionali enunciate da Newton, quindi si trovano legate gravitazionalmente al Sole attorno al quale ruotano.

In generale, l'orbita di un corpo attorno al Sole è una conica, ossia un'ellisse, una parabola o un'iperbole.

Le orbite ellittiche sono tipiche dei pianeti. Un corpo che entra in un'orbita ellissoidale non esce più dal sistema. Di conseguenza le comete che hanno tale tipo di orbita girano con regolarità attorno al Sole, anche se le loro orbite non sono necessariamente stabili; le comete che si trovano su orbite paraboliche o iperboliche invece, proprio a causa della particolarità di tali orbite, passano una sola volta nei dintorni del Sole per poi allontanarsene definitivamente.

Le orbite cometarie si distinguono da quelle planetarie per due particolarità: la prima è l'eccentricità. I pianeti descrivono ellissi quasi circolari, mentre le comete hanno eccentricità anche molto elevate, e questo significa che la differenza di distanza tra afelio e perielio è elevatissima, tanto che il loro passaggio nei pressi della nostra stella è abbastanza veloce, mentre poi occorrono decine, centinaia o addirittura migliaia di anni prima che ritornino. La seconda è l'inclinazione sul piano dell'eclittica. Se potessimo osservare il Sistema solare di profilo, vedremmo, prendendo l'orbita terrestre come riferimento, che i pianeti orbitano su un piano che li vede quasi allineati, mentre le orbite di molte comete sono del tutto casuali e possono avere qualunque inclinazione fino a disporsi anche perpendicolarmente al piano dell'eclittica.

Le comete attive sono state per molto tempo raggruppate in base alle loro proprietà orbitali e questo è risultato utile per identificare le regioni del Sistema solare da cui una certa cometa proviene.

All'interno della classificazione basata sul periodo, le comete possono essere

- a corto periodo, caratterizzate da un periodo minore di 200 anni, se il periodo è minore di 20 anni esse appartengono alla famiglia di Giove (devono il loro nome al fatto di avere l'afelio vicino all'orbita del pianeta e sono dinamicamente dominate da esso), se invece è maggiore di 20 anni le comete sono del tipo Halley;
- a lungo periodo, aventi periodo maggiore di 200 anni, suddivise in returning comet con afelio minore di 10000 UA e comete nuove, aventi afelio maggiore di 10000 UA.

Le comete a corto periodo sono caratterizzate da orbite ellittiche di inclinazione bassa, descrivono l'orbita in verso progrado e presentano l'afelio compreso tra 40 e 70 UA, spesso hanno orbite indistinguibili da quelle di alcune classi di asteroidi. Le comete a lungo periodo, invece, hanno orbite ellittiche estremamente eccentriche, inclinazioni del tutto casuali ed il moto è spesso retrogrado.

Per spiegare l'origine di questi tipi di nuclei cometari, gli astronomi proposero nel secolo scorso due principali riserve in due regioni distinte del Sistema Solare: la Fascia di Kuiper (sigla KB, Kuiper Belt) e la Nube di Oort (OC, Oort Cloud) (Fig6).



Fig6. Rappresentazione della Fascia di Kuiper e della Nube di Oort (Image Credit: Wikimedia Commons)

La Fascia di Kuiper (o Fascia di Edgeworth-Kuiper)¹ si estende a partire dall'orbita di Nettuno (30 UA) e non ha un confine ben delineato. Gli oggetti presenti in questa fascia sono stati denominati Kuiper Belt Objects (KBO) e Plutone ne è l'elemento più conosciuto. I KBO sono costituiti prevalentemente da sostanze volatili congelate, come ammoniaca, metano ed acqua. Sia Edgeworth che Kuiper proposero che da questa regione avessero origine le comete di corto periodo e suggerirono che Nettuno potesse perturbare le orbite di questi piccoli corpi provocandone l'espulsione verso le zone esterne oppure l'entrata nel sistema solare interno in direzione dei pianeti terrestri.

Per spiegare, invece, l'origine delle comete a lungo periodo, l'astronomo Jan Hendrik Oort ipotizzò, agli inizi degli anni Cinquanta, che esistesse un'ulteriore regione del Sistema Solare, collocata oltre l'orbita di Plutone: la Nube di Oort. Non si riusciva a comprendere come mai questo tipo di comete giungesse da tutte le direzioni, anziché da una direzione appiattita come è nel caso delle comete provenienti dalla Fascia di Kuiper. Come soluzione, Oort ipotizzò l'esistenza di una qualche riserva a simmetria sferica di

¹ Rispettivamente nel 1949 e nel 1952, i due astronomi Kennet E. Edgeworth e Gerard P. Kuiper, studiando indipendentemente tra di loro la nebulosa da cui si formò il Sistema Solare, osservarono che quest'ultimo difficilmente terminasse in corrispondenza dell'orbita di Nettuno in modo così netto, ma che poteva sfumare gradualmente verso lo spazio interstellare, e suggerirono che esistesse un numero significativo di piccoli corpi, resti del disco primordiale di materia protoplanetaria, in orbita intorno al Sole al di là della regione dei pianeti giganti. In questa remota periferia i tempi di accrescimento di un vero e proprio pianeta erano inevitabilmente troppo lunghi e, forse, il processo si è arrestato ad una fase embrionale.

nuclei cometari che venivano di tanto in tanto iniettati nelle regioni interne del Sistema Solare, a causa di una perturbazione della nube stessa. Oort giunse a questa conclusione esaminando la distribuzione dei semiassi maggiori di una ventina di comete; egli calcolò che nella nube dovevano esserci circa 200 miliardi di comete (valore attualmente più alto), la maggior parte delle quali localizzata ad una distanza compresa tra 10000 e 100000 UA.

Una classificazione dinamica più moderna delle comete si basa invece sull'invariante di Tisserand, che consente il riconoscimento di una cometa periodica nei passaggi successivi al primo. Le comete, infatti, si ripresentano con i parametri orbitali mutati a causa della diminuzione della massa del nucleo cometario, per via della perdita di materiali che la cometa lascia lungo la sua orbita, e per le perturbazioni che i pianeti esercitano sulla cometa, in particolare Giove. Tisserand ha osservato che le maggiori perturbazioni sulle comete sono dovute a Giove, pertanto il moto della cometa si può considerare come un caso particolare del problema a tre corpi: Sole, Giove e cometa. L'invariante di Tisserand è definito come

$$T_{J} = \frac{a_{J}}{a} + 2\left[(1 - e^{2})\frac{a_{J}}{a}\right]^{1/2} \cos i$$

dove a è il semiasse maggiore, e l'eccentricità e i l'inclinazione relativa all'orbita di un corpo perturbante di dimensioni maggiori, solitamente Giove con semiasse maggiore a_J. Dunque, l'invariante di Tisserand fornisce un test per verificare che due oggetti visti in due successive apparizioni siano la stessa cometa.

La nuova classificazione con l'invariante prevede che le comete con $T_J < 2$ siano definite eclittiche, poiché presentano basse inclinazioni, mentre le comete con $T_J > 2$ sono denominate quasi isotropiche. Le comete eclittiche sono ulteriormente divise in tre classi: quelle con 2 < $T_J < 3$ sono le comete della famiglia di Giove, in quanto sono dinamicamente dominate dal pianeta; quelle con $T_J > 3$ sono chiamate Encke-type se a < a_J (ovvero l'orbita è interna a quella di Giove) e Chiron-type se a > a_J (l'orbita è esterna a quella di Giove). Anche gli oggetti quasi isotropici sono suddivisi in due gruppi: le new comet, aventi il semiasse maggiore a > 10000 AU, e le returning comet, con a < 10000 AU. Le returning comet si dividono in external e Halley-type. Le Halley-type hanno un semiasse maggiore abbastanza piccolo da essere intrappolate in una risonanza di moto medio con un pianeta gigante, mentre se il semiasse maggiore è più grande di questo valore si hanno le external. L'invariante di Tisserand permette di identificare la zona di riserva da cui una certa cometa proviene, rivelando che le comete eclittiche provengono dalla Fascia di Kuiper, mentre la regione da cui provengono le comete quasi isotropiche è la Nube di Oort.

La stabilità delle orbite cometarie può essere influenzata dalle forze gravitazionali esercitate dai grandi pianeti (in particolare da Giove e Saturno) o dalle stelle vicine al Sole, che possono determinare l'uscita dalla Nube di Oort o dalla Fascia di Kuiper delle comete. Queste, catturate dal Sole, lentamente si dirigono verso l'astro e molto spesso l'azione perturbatrice dei grandi pianeti può trasformare le loro orbite da paraboliche in ellittiche. Le comete si trovano così a ruotare periodicamente attorno al Sole. L'azione gravitazionale di pianeti come Giove e Saturno può cambiare la traiettoria delle comete e quindi corpi il cui afelio si trovava oltre Plutone vedono la loro orbita accorciata con l'afelio che si viene a trovare nei dintorni del pianeta che ha provocato il cambiamento (famiglie di comete), in tal caso si dice che la cometa è stata catturata. Talvolta la stessa azione gravitazionale dei pianeti giganti può trasformare drasticamente l'orbita di una cometa, cambiandola da ellittica in parabolica o iperbolica; in questo caso l'astro si allontana definitivamente dal Sole e si perde nello spazio.

La formazione delle comete è da ricondurre alla fase iniziale della vita del Sistema Solare. Si pensa che i corpi minori costituenti la Fascia di Kuiper e la Nube di Oort siano il materiale residuo avanzato dalla formazione del Sole, dei pianeti e dei satelliti. Sembrerebbe che una buona percentuale di tali frammenti non si formò direttamente in quelle regioni, perché, a tali distanze dal Sole, la materia della nebulosa presolare era troppo rarefatta per potersi condensare in corpi macroscopici, ma verso le zone più interne del Sistema Solare. Secondo le più recenti teorie, confortate da complesse simulazioni numeriche, la maggior parte delle comete probabilmente ha avuto origine nella vasta regione compresa tra le orbite di Giove e Nettuno. Il modello di Nizza (2005, modello largamente accettato), ad esempio, suggerisce che i pianeti esterni migrarono dopo la dissipazione del disco gassoso da cui avevano avuto origine, innescando la distruzione del disco esterno di planetesimi ghiacciati quando Giove e Saturno entrarono in una risonanza orbitale 2:1. Da quella zona alcuni corpi andarono ad incrementare le masse dei pianeti, altri vennero espulsi definitivamente dal sistema, a causa delle perturbazioni degli

altri corpi, ed infine altri ancora, sempre a causa delle perturbazioni, si spostarono fino alle regioni esterne continuando a sentire, seppure tenue, l'attrazione gravitazionale del Sole.

Pare che gli oggetti attualmente appartenenti alla Nube di Oort, ben più lontana dal Sole, si siano formati più internamente al Sistema Solare rispetto a quelli appartenenti alla Fascia di Kuiper. Molto probabilmente gli oggetti costretti da Giove in orbite altamente ellittiche andarono a formare la Nube di Oort, mentre molti degli oggetti vincolati gravitazionalmente da Nettuno durante la sua migrazione andarono ad arricchire l'attuale cintura di Kuiper e il disco diffuso.

CAPITOLO 2

I rapporti isotopici nelle comete

Nel capitolo precedente si è visto che le comete passano la maggior parte della loro vita in zone del Sistema Solare relativamente fredde, che permettono al corpo ghiacciato di preservare il materiale primordiale della nebulosa solare dal tempo di formazione del Sistema Solare stesso, 4.6 miliardi di anni fa. Grazie alla loro dimensione ridotta, le comete sono state meno alterate rispetto ai pianeti e ai satelliti. Dunque, i nuclei cometari contengono l'ultimo materiale modificato dall'epoca di formazione del nostro sistema planetario e la loro composizione riflette un insieme di processi che il materiale ha subito prima della sua annessione nel nucleo stesso.

Interessante è dunque studiare i rapporti isotopici nel materiale cometario poiché questi presentano dati importanti sull'origine del materiale cometario stesso.

In questo capitolo è presente uno studio sui rapporti isotopici per gli elementi H, N, C, O e S; essi sono tra i dieci elementi più abbondanti dell'universo e sono considerati, assieme al fosforo, i "mattoni della vita". Vengono considerate sia comete a lungo periodo che a corto periodo, quindi saranno presenti comete provenienti dalla fascia di Kuiper (KBC; per lo più facenti parte della famiglia di Giove, JFC) e comete provenienti dalla nube di Oort (OCC); è fondamentale confrontare i rapporti isotopici di diverse comete poiché, se le due popolazioni si sono formate in luoghi diversi o in tempi diversi nella nebulosa solare, essi potrebbero risultare differenti nelle JFC e nelle OCC; il confronto è possibile perché gli isotopi sono stabili e caratteristici per ciascuna cometa.

2.1 Gli isotopi e il frazionamento isotopico

[La prassi prevede di indicare un generico nuclide nella forma ${}^{A}ZX$ intendendo con A il numero di massa, ovvero il numero di nucleoni che è dato dalla somma di protoni e

neutroni, e con Z il numero atomico ovvero il numero dei protoni contenuti nel dato nucleo atomico.]

Con il termine isotopi (dal greco *isos*, "stesso", e *topos*, "posto") si intendono atomi dello stesso elemento chimico che hanno lo stesso numero atomico, ovvero il numero di protoni contenuti nel nucleo, ma sono caratterizzati da un differente numero di massa atomica, cioè la somma di protoni e neutroni; questa caratteristica fa si che gli isotopi possiedano uguali proprietà chimiche ma diverse proprietà fisiche.

La composizione isotopica di un campione è solitamente uguale al rapporto tra l'abbondanza della forma isotopica pesante rispetto a quella leggera. Chiamando tale rapporto isotopico R, esso dunque sarà

$R = \frac{Abbondanza\ isotopo\ pesante}{Abbondanza\ isotopo\ leggero}$

Quindi ad esempio per l'idrogeno e il suo isotopo deuterio si usa D/H; oppure può essere espresso come rapporto tra l'isotopo più raro e l'isotopo più comune. Questo rapporto può essere utilizzato più facilmente più facilmente usando le abbondanze relative e come riferimento il rapporto isotopico determinato in uno standard: questo perché la concentrazione degli isotopi più pesanti, ed anche più rari, è talmente bassa che non può essere misurata con precisione in termini assoluti.

Le variazioni dei rapporti degli isotopi stabili sono tipicamente molto piccole e per questo sono spesso espresse come deviazione, in parti per mille, da un materiale standard di riferimento individuato a livello internazionale². L'abbondanza isotopica è espressa secondo l'equazione riportata di seguito:

$$\delta(\%_0) = \left(\frac{R_{campione}}{R_{standard}} - 1\right) x \ 1000$$

 $^{^{2}}$ In questo lavoro si considererà la composizione isotopica come rapporto, la nozione di deviazione da uno standard è stata inserita per conoscenza. Inoltre, nel paragrafo 2.2 sarà presente una tabella con i valori dei rapporti dei campioni standard terrestri, per confrontare i valori cometari con quelli terrestri e per trovare se di interesse la quantità δ ‰.

dove, indicando con R il rapporto tra le abbondanze delle masse relative all'isotopo pesante e a quello leggero, $R_{campione}$ è R misurato nel campione e $R_{standard}$ è R misurato per il materiale standard.

Un valore di δ ‰ positivo indica che il rapporto isotopico del campione è maggiore del rapporto isotopico dello standard, $R_{campione} > R_{standard}$, cioè il campione è arricchito in isotopi pesanti rispetto allo standard. Viceversa, un valore di δ ‰ negativo indica che il rapporto isotopico del campione è minore del rapporto isotopico dello standard, $R_{campione} < R_{standard}$, cioè il campione è impoverito in isotopi pesanti rispetto allo standard.

I rapporti isotopici si possono ricavare da diverse molecole: ad esempio, il rapporto isotopico dell'idrogeno D/H si può ricavare a partire dalle abbondanze dell'acqua H₂O o del metano CH₄; nel primo caso D/H sarà pari a $\frac{1}{2}\frac{HDO}{H_2O}$, perché nella molecola di HDO il deuterio sostituisce solo un atomo di idrogeno, nel secondo caso invece il deuterio si trova al posto di uno solo dei quattro atomi di H, dunque D/H sarà $\frac{1}{4}\frac{CH_3D}{CH_4}$.

La possibilità di differenziare due campioni in base all'analisi isotopica è legata al fenomeno di frazionamento isotopico, ovvero l'arricchimento di un isotopo in una molecola rispetto all'abbondanza iniziale; esso è influenzato da processi chimici (es. nitrificazione, ammonificazione), fisici (es. evaporazione, condensazione) e biologici (es. fotosintesi, assimilazione, escrezione). Durante un qualunque processo chimico-fisico, gli isotopi con numero di massa minore prendono parte alle reazioni più velocemente di quelli con numero di massa maggiore, creando così una selezione isotopica dell'elemento di partenza.

I frazionamenti isotopici sono tanto più importanti quanto maggiore è la differenza di massa tra gli isotopi e quindi sono più rilevanti per gli isotopi degli elementi leggeri che non per quelli più pesanti.

Nel processo di frazionamento è possibile identificare una componente cinetica e una di equilibrio: la prima dipenderà appunto dalle diverse velocità di reazione degli isotopi leggeri rispetto agli isotopi pesanti, la seconda sarà dovuta alle differenze termodinamiche delle molecole isotopicamente differenti.

In generale si distingue:

- 1. frazionamento isotopico di equilibrio (termodinamico): dovuto ad una differenza di energia di legame degli isotopi nei composti. Il frazionamento isotopico di equilibrio nasce da moti traslazionali, rotazionali e vibrazionali delle molecole in gas e liquidi e da atomi in cristalli perché le energie associate a questi moti dipendono dalla massa. Così gli isotopi saranno distribuiti per minimizzare le energie vibrazionali, rotazionali e traslazionali del sistema. Dei tre tipi di energia, l'energia vibrazionale è quella che contribuisce maggiormente al frazionamento isotopico (il moto vibrazionale è l'unico possibile per gli atomi all'interno di solidi, esso è legato alla compressione ed estensione dei legami chimici tra atomi). Il frazionamento isotopico tra due specie chimiche, che risulta dalla ridistribuzione degli isotopi, minimizza l'energia del sistema: quando un isotopo più pesante sostituisce uno più leggero, l'energia vibrazionale della molecola diminuisce e la molecola tende ad essere più stabile (poiché l'isotopo più pesante vibra meno violentemente di un isotopo leggero). Tra molecole coesistenti, l'isotopo più pesante viene preferenzialmente ripartito nella molecola in cui può formare il legame più forte, cioè il legame associato all'energia vibrazionale più bassa.
- 2. frazionamento isotopico cinetico: dovuto a differenti velocità di reazione degli isotopi. Il frazionamento isotopico cinetico è normalmente associato ai processi veloci, incompleti o unidirezionali come evaporazione, diffusione e reazioni di dissociazione. Molecole isotopicamente leggere possono preferenzialmente diffondere fuori dal sistema e lasciare il *reservoir* residuale arricchito nella molecola isotopicamente più pesante.

Il frazionamento è dovuto essenzialmente alla differenza nell'energia di legame che esiste fra gli isotopi leggeri e pesanti dello stesso elemento. Questo comporta una differente velocità di reazione delle molecole isotopicamente diverse, ovvero l'energia necessaria per separare due atomi è diversa per le molecole isotopicamente differenti: l'isotopo pesante, avendo un legame più forte, necessita di maggiore energia per dissociarsi rispetto all'isotopo leggero. Il risultato è la concentrazione non proporzionata di una forma isotopica rispetto all'altra nel prodotto (o nel reagente) della reazione. Ad esempio, nell'evaporazione dell'acqua, la molecola $H_2^{18}O$, che ha una tensione di vapore leggermente inferiore a quella della molecola $H_2^{16}O$, tenderà a rimanere in fase liquida, aumentando la sua abbondanza isotopica in questa. Il vapore acqueo formato dall'evaporazione avrà quindi una minore abbondanza dell'isotopo ¹⁸O rispetto all'originale abbondanza nell'acqua (la fase liquida, con i legami più forti, è arricchita negli isotopi più pesanti, mentre la fase vapore, con legami più deboli, concentra gli isotopi più leggeri).

Le differenze nelle proprietà chimiche e fisiche di composti isotopici sono provocate soprattutto dalle differenze di massa dei singoli nuclei atomici. Le conseguenze delle differenze di massa sono principalmente dovute al fatto che le molecole isotopiche più pesanti hanno minor mobilità in quanto l'energia cinetica è funzione della temperatura: $kT = 1/2mv^2$ per cui molecole con massa maggiore avranno una velocità minore a parità di temperatura.

Dunque, processi chimico-fisici come le reazioni chimiche o i cambiamenti di fase che dipendono dalla massa causano un frazionamento isotopico, nel senso che produrranno una variazione nelle relative proporzioni di differenti isotopi di uno stesso elemento nelle varie fasi o nei vari composti.

Il frazionamento isotopico è sensibile alle condizioni dell'ambiente, quali temperatura, densità, radiazione e composizione; nel caso delle comete le abbondanze isotopiche sono quindi la chiave per ricostruire l'origine e la storia del materiale cometario ed anche per comprendere le condizioni presenti durante la formazione delle molecole al momento dell'evoluzione chimica della nube presolare e del disco protoplanetario prima dell'accrescimento dei corpi solidi.

Quando si misurano i diversi rapporti isotopici bisogna però fare attenzione a trattare rocce che non siano state troppo interessate da fenomeni superficiali, che potrebbero averne alterato il rapporto; oppure in ambiente atmosferico (nel caso dei pianeti e dei satelliti che possiedono un'atmosfera), per esempio, per il meccanismo di fuga atmosferica di Jeans³ gli elementi più leggeri tendono a fuggire dall'attrazione del pianeta

³ La fuga atmosferica è un processo per il quale l'atmosfera di un corpo planetario perde gas nello spazio esterno. Negli strati alti dell'atmosfera la densità è molto bassa e quindi le collisioni tra molecole sono meno probabili, può capitare quindi che le molecole che si trovano nella coda ad alta energia della distribuzione di Maxwell possiedano una velocità superiore a quella di fuga del pianeta, e, non incontrando resistenza, riescano a sfuggire alla gravità di questo. L'energia cinetica delle molecole, oltre che dalla velocità, dipende anche dalla massa di queste; dunque a parità di temperatura (energia), molecole più pesanti avranno velocità medie minori.

più facilmente e dunque in questo senso si avrebbe un incremento del rapporto isotopico (considerato come isotopo pesante/isotopo leggero) nel tempo.

I rapporti isotopici offrono dunque una chiave per svelare la complessa dinamica e chimica associate con la formazione ed evoluzione dei corpi planetari (pianeti, satelliti e corpi primitivi). È largamente accettato il fatto che la nebulosa protosolare fosse più calda verso il centro e più fredda e meno densa verso l'esterno. Questo gradiente di temperatura influenzò significativamente la composizione chimica della nebulosa e la distribuzione dell'acqua e dei materiali ghiacciati (vicino al centro solo metalli e silicati condensarono mentre i materiali più volatili condensarono lontano del Sole). Comparare rapporti isotopici dello stesso elemento in differenti molecole nella chioma di una cometa, e confrontarli con i rapporti dei restanti oggetti del Sistema Solare, fornisce importanti vincoli sulle condizioni di pressione e di temperatura nella nebulosa solare al tempo della formazione delle comete, 4.6 miliardi di anni fa.

2.2 Stime dei principali rapporti isotopici

Oggetto di studio sono gli isotopi di H, N, C, O e S. Questi elementi hanno diverse caratteristiche comuni: possiedono un basso numero di massa (A= Z+N) e dunque la differenza di massa tra gli isotopi è molto grande; esistono in più stati di ossidazione (C, N e S) e formano una varietà di composti (O), e sono inoltre importanti costituenti di fluidi o solidi naturali; l'abbondanza dell'isotopo più raro è comunque sufficientemente grande da consentire analisi precise. Inoltre, fanno parte dei sei elementi considerati i "mattoni della vita", assieme al fosforo.

I rapporti isotopici di questi elementi sono potenti indicatori di una grande varietà di processi geofisici planetari, possono identificare l'origine, la storia della temperatura, l'esposizione alla radiazione, la fuga dell'atmosfera, l'abitabilità dell'ambiente e la biologia.

I rapporti isotopici considerati saranno: D/H, ¹⁴N/¹⁵N, ¹²C/¹³C, ¹⁶O/¹⁸O e ³²S/³⁴S. Differentemente da quanto detto nel paragrafo precedente, i rapporti raccolti in questo lavoro presentano l'isotopo leggero al numeratore e quello pesante al denominatore

(tranne per il caso dell'idrogeno); questa scelta è stata presa seguendo i dati disponibili riportati in letteratura.

I rapporti misurati vengono messi a confronto con quelli standard disponibili per la Terra, riportati in Tab1. Per definizione il valore di δ degli standard è pari a 0.

	Nome Standard	Valori
Idrogeno	Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW)	$D/H = 1.556 \text{ x} 10^{-4}$
Azoto	Azoto nell'atmosfera terrestre	$^{14}N/^{15}N = 272$
Carbonio	Vienna Peedee Belemnite (VPDB)	${}^{12}C/{}^{13}C = 89$
Ossigeno	VSMOW	${}^{16}\mathrm{O}/{}^{18}\mathrm{O} = 499$
Zolfo	Vienna Canyon Diablo Troilite (V-CDT)	$^{32}S/^{34}S = 22.62$

Tab 1. Valori standard di riferimento relativi alla Terra.

I materiali isotopici di riferimento sono composti (solidi, liquidi e gassosi) con una composizione isotopica ben definita, omogenea e stabile.

Il Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW) è lo standard per l'acqua distillata con una specifica composizione isotopica; nonostante il nome, esso è pura acqua senza sale né altre molecole chimiche trovate negli oceani. VSMOW è un rapporto isotopico teorico che rappresenta lo stato medio dell'oceano profondo.

Per quanto riguarda l'azoto, sappiamo che l'azoto molecolare N_2 forma il 78% dell'atmosfera ed è estremamente ben mescolato, per cui risulta essere in una distribuzione isotopica omogenea ideale per essere usato come materiale di riferimento (è solitamente chiamato AIR quando usato come tale).

Il materiale di riferimento originale per l'isotopo del carbonio era un fossile di belemnite dalla formazione PeeDee in Sud Carolina, conosciuto come Pee Dee Belemnite (PDB). Questo standard venne rapidamente consumato e di conseguenza i ricercatori usarono standard di rimpiazzo come PDB II e PDB III. Lo standard venne successivamente scelto a Vienna, un materiale ipotetico chiamato Vienna Pee Dee Belemnite (VPDB).

Il rapporto isotopico dell'ossigeno invece è solitamente comparato sia al VSMOW, quando è misurato nella molecola d'acqua e in molte sostanze, che al VPDB, quando l'ossigeno invece è liberato da rocce carboniose o altre strutture geologiche. Per l'isotopo dello zolfo, il materiale di riferimento iniziale era la Canyon Diablo Troilite (CDT), una meteorite recuperata nel Meteor Crater in Arizona. Questa meteorite venne scelta poiché si pensava avesse una composizione isotopica dello zolfo simile alla Terra primordiale. Si scoprì successivamente che aveva una composizione eterogenea e questa variabilità isotopica risultò essere un problema per la calibrazione in laboratorio delle misurazioni degli isotopi di S. Venne definito quindi il VCDT, Vienna Canyon Diablo Troilite, in allusione al VSMOW.

Di seguito saranno presentati i rapporti isotopici rilevati per le comete; nei diversi paragrafi sono presenti anche i valori misurati per altri oggetti del Sistema solare, se disponibili.

2.2.1 Il rapporto deuterio/idrogeno: D/H

L'idrogeno è l'elemento più diffuso nell'Universo. Poiché si combina con la maggior parte degli elementi, è alla base di molte molecole organiche e inorganiche, e assieme all'ossigeno compone l'acqua, molecola fondamentale per la vita, nonché una delle più abbondanti molecole rilevate nello spazio interstellare, trovata in ogni fase dell'evoluzione stellare.

In natura esistono due isotopi stabili dell'idrogeno: l'idrogeno, o prozio, 1 H e il deuterio 2 H o D. Un terzo isotopo è il trizio 3 H o T, radioattivo.

Il rapporto D/H è molto interessante poiché l'idrogeno è abbondante nelle comete, soprattutto all'interno della molecola d'acqua, ed anche perché esso è particolarmente sensibile alle condizioni fisiche che predominavano quando il materiale cometario si formò.

La prima misura di D/H in H₂O (H₃O⁺) cometaria fu ottenuta nella cometa 1P/Halley attraverso uno spettrometro di massa ionica (IMS) e uno spettrometro di massa neutra (NMS) a bordo della sonda Giotto, con valore circa $3x10^{-4}$, circa il doppio del valore VSMOW, che ricordiamo essere pari a 1.556×10^{-4} . Successivamente vennero riesaminati i dati delle misure di NMS, e il rapporto nella cometa venne rivalutato a (2.1 ± 0.3) $\times 10^{-4}$.

L'importanza del rapporto D/H si vede soprattutto all'interno del dibattito dell'origine dell'acqua terrestre. Una delle principali difficoltà nel tracciare l'origine dell'acqua terrestre è la forte evidenza che essa proviene da fonti esterne perché la nebulosa solare era troppo calda nella zona di formazione dei pianeti terrestri per formare planetesimi ricchi d'acqua da precursori piccoli e ghiacciati. Un'origine dalla nebulosa solare potrebbe sembrare plausibile come ipotesi, ma non basta a spiegare l'attuale valore di D/H, poiché il valore protosolare è diverse volte più piccolo rispetto a quello terrestre. Secondo il modello di Nizza, ad esempio, oggetti molto piccoli sarebbero stati scagliati nelle zone interne ed esterne del Sistema Solare, interagendo gravitazionalmente con Giove e Saturno durante le migrazioni dei pianeti giganti, durante quello che è stato chiamato Late Heavy Bombardment (LHB). Poiché asteroidi e planetesimi sono stati scatterati in varie orbite dopo aver interagito tra di loro e con i giganti gassosi, si può pensare che l'acqua sulla Terra possa essere arrivata in buona parte durante il processo di formazione del pianeta, mediante tali impatti (origine esogena). Lo studio del rapporto isotopico D/H di comete ed asteroidi permette dunque di capire quali origini potrebbe avere l'acqua terrestre con una comparazione dei valori raccolti con il VSMOW, lo standard terrestre.

Con la cometa 1/P Halley, avente un rapporto D/H più grande del doppio di quello misurato negli oceani terrestri e successivamente con la misura di alti rapporti in altre comete, venne scartato da diversi autori il potenziale ruolo delle comete nell'origine dell'acqua terrestre, poiché comete provenienti dalla Fascia di Kuiper e dalla Nube di Oort presentavano rapporti D/H che sono dalle 2 alle 4 volte superiori del valore odierno degli oceani terrestri, come si può osservare dai dati in Tab2; da Fig1 si può osservare che solo due comete, 103P/Hartley 2 e C/2014 Q2 (Lovejoy), presentano un valore simile a quello terrestre. Per questo motivo è maggiormente diffusa la teoria che l'acqua terrestre abbia origine asteroidale. Rilevante è il caso delle Condriti Carbonacee, meteoriti provenienti dalla Fascia Principale, che presentano dei valori di D/H compresi circa tra 1.2×10^{-4} e 3.2×10^{-4} , la cui media per numero di osservazioni si avvicina molto al valore VSMOW.

Modelli chimici di scambi isotopici con H₂ in una nebula turbolenta predicono una forte dipendenza del rapporto D/H dalla distanza eliocentrica. Comete formatesi nella regione dei giganti gassosi ci si aspetta che abbiano un rapporto D/H più basso, forse persino più

basso del VSMOW; al contrario comete che si sono formate nella regione esterna della nebulosa solare (oltre 17 UA) dovrebbero mostrare un rapporto D/H più alto. Quindi ci si potrebbe aspettare valori più bassi per le comete che oggi si trovano nella Nube di Oort, rispetto ai valori delle comete provenienti dalla fascia di Kuiper.

Come si può vedere in Tab2, il rapporto D/H è stato misurato in poche molecole, dal 1986 ad oggi, ovvero per H_2O e HCN, per i prodotti della dissociazione dell'acqua (H e OH), mentre per diverse altre molecole si è trovato solo un limite superiore.

Specie	Valore	Cometa	Tipo di cometa	Rerefenze
H3O ⁺	$(3.08\pm0.5) ext{ x10}^{-4}$	1P/Halley	OCC	Balsiger et al. 1995
	(3.06 ± 0.34) x10 ⁻⁴	1P/Halley	OCC	Eberhardt et al. 1995
	$(2.1\pm0.3) \times 10^{-4}$	1P/Halley	OCC	Brown et al. 2012
H ₂ O	(1.61±0.24) x10 ⁻⁴	103P/Hartley 2	JFC	Hartogh et al. 2011
	(5.3 ± 0.7) x10 ⁻⁴	67P/Churymov- Gerasimenko	JFC	Altwegg et al. 2014
	(2.9±1.0) x10 ⁻⁴	C/1996 B2 (Hyakutake)	OCC	Bockelée- Morvan et al. (1998)
	$(6.5\pm1.6) \times 10^{-4}$	C/2012 F6 (Lemmon)	OCC	Biver et al. 2016
	$(1.4\pm0.4) \times 10^{-4}$	C/2014 Q2 (Lovejoy)	OCC	Biver et al. 2016
	(2.06±0.22) x10 ⁻⁴	C/2009 P1 (Garradd)	OCC	Bockelée- Morvan et al. (2012)
	$(4.09\pm1.45) ext{ x10}^{-4}$	8P/Tuttle	OCC	Villanueva et al. (2009)
	$(3.3\pm0.8) \times 10^{-4}$	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	OCC	Meier et al. 1998
	$< 2.5 \text{ x} 10^{-4}$	153P/2002 C1 (Ikeya-Zhang)	OCC	Biver et. A. 2006
	$< 5.6 \text{ x} 10^{-4}$	C/2007 N3 (Lulin)	OCC	Gibb et al 2012
	$< 2 \times 10^{-4}$	45P/Honda- Mrkos- Pajdusakova	JFC	Lis et al. 2013
H	(4.6 ± 1.4) x10 ⁻⁴	C/2001 Q4 (NEAT)	OCC	Weaver et al. 2008
OH	(2.5 ± 0.7) x10 ⁻⁴	C/2002 T7 (LINEAR)	OCC	Hutsemékers et al. 2008

HCN	$(2.3\pm0.4) \times 10^{-3}$	C/1995 O1	OCC	Meier et al. 1998
		(Hale-Bopp)		
	$< 1 \text{ x} 10^{-2}$	C/1996 B2	OCC	Bockelée-
		(Hyakutake)		Morvan et al.
				(2018)
	$< 1 \text{ x} 10^{-2}$	103P/Hartley	JFC	Gicquel et al.
				2014
H ₂ CO	$< 2 \text{ x} 10^{-2}$	1P/Halley	OCC	Balsinger et al.
				1995
	$< 5 \text{ x} 10^{-2}$	C/1995 O1	OCC	Crovisier et al.
		(Hale-Bopp)		2004
CH4	$< 1 \text{ x} 10^{-1}$	153P/2002 C1	OCC	Kawakita et al.
		(Ikeya-Zhang)		2003
	$< 1 \text{ x} 10^{-2}$	C/2001 Q4	OCC	Kawakita et al.
		(NEAT)		2005
	$< 5 \text{ x} 10^{-3}$	C/2004 Q2	OCC	Bonev et al.
		(Machholz)		2009
	$< 6.4 \text{ x} 10^{-3}$	C/2004 Q2	OCC	Kawakita and
		(Machholz)		Kobayashi 2009
	$< 7.5 \text{ x} 10^{-3}$	C/2007 N3	OCC	Gibb et al. 2012
		(Lulin)		
NH3	$< 4 \text{ x} 10^{-2}$	C/1995 O1	OCC	Crovisier et al.
		(Hale-Bopp)		2004
	$< 6 \text{ x} 10^{-3}$	C/1996 B2	OCC	Meier et al. 1998
		(Hyakutake)		
CH ₃ OH	$< 1 \text{ x} 10^{-2}$	1P/Halley	OCC	Eberhardt et al.
				1994
	$< 3 \text{ x} 10^{-2}$	C/1995 O1	OCC	Crovisier et al.
		(Hale-Bopp)		2004
	$< 8 \text{ x} 10^{-3}$	C/1995 O1	OCC	Crovisier et al.
		(Hale-Bopp)		2004
H ₂ S	$< 2 \text{ x} 10^{-1}$	C/1995 O1	OCC	Crovisier et al.
	2	(Hale-Bopp)		2004
	$< 8 \text{ x} 10^{-3}$	17P/Holmes	JFC	Biver et al. 2008
СН	$< 3 \text{ x} 10^{-2}$	C/1996 B2	OCC	Meier et al. 1998
		(Hyakutake)		

Tab2. Valori per il rapporto isotopico D/H nelle comete.



Fig7. Rapporto isotopico D/H misurato per la molecola H_2O nelle comete (i valori devono essere moltiplicati per 10^{-4}). Le prime due comete fanno parte delle comete della famiglia di Giove; le rimanenti sono comete a lungo periodo provenienti dalla Nube di Oort. La linea arancione indica il valore dello standard per il rapporto isotopico dell'idrogeno.

Se il ghiaccio d'acqua cometaria proviene direttamente dalla nube interstellare da cui la nebulosa protosolare condensò, ci dovremmo aspettare un rapporto D/H uniforme nell'H₂O cometaria da cometa a cometa, caratteristica del segno primordiale del ghiaccio d'acqua nei grani interstellari della nostra nube molecolare originaria. Però dal grafico in Fig7 si nota che c'è una diversità nel rapporto D/H nel ghiaccio d'acqua; questa diversità implica che il ghiaccio interstellare sublimò presto nella storia della nebulosa e che il rapporto D/H per la molecola d'acqua si modificò per qualche processo avvenuto prima della formazione delle comete, similmente dipendente dalla distanza dal Sole. Si potrebbe vedere come un segno distintivo delle differenti condizioni fisiche locali nel luogo di nascita di ogni singola cometa, dettate dal rapporto D/H nell'acqua quando l'acqua condensò in ghiaccio e da allora non è mai cambiata.

Il rapporto D/H in HCN dalla cometa C/1995 O1 (Hale-Bopp) ($(2.3\pm0.4) \times 10^{-3}$) dimostrò un arricchimento di deuterio più alto in questa molecola organica piuttosto che nell'acqua. L'arricchimento di deuterio in HCN è circa 7 volte maggiore di quello misurato

nell'acqua nella stessa cometa e nella maggior parte delle comete OC. Un range di valori $(0.4 - 0.7) \times 10^{-2}$ per il rapporto DCN/HCN fu determinato per il mezzo interstellare (ISM). Il basso valore del rapporto nelle comete comparato con quello del ISM può suggerire qualche riprocessamento nella nebulosa solare che avvenne prima dell'incorporamento di queste molecole nelle comete. Alternativamente, il rapporto D/H sia nell'acqua che in HCN nella cometa Hale-Bopp potrebbe dipendere dalla maggiore efficacia di alcune reazioni ioniche e molecolare che avvennero a basse temperature o nella nube presolare o nelle regioni esterne della nebulosa solare.

Per quanto riguarda il resto del Sistema Solare (si veda Tab4), sono stati rilevati anche i rapporti D/H degli altri pianeti, della Luna e dei satelliti Titano ed Encelado; per il valore del Sole, è riportato il suo rapporto primordiale, ovvero quello della nebulosa protosolare. Quest'ultimo rapporto si può derivare dai rapporti D/H di Giove e Saturno e dai rapporti solati attuali di ³He/⁴He e ⁴He/H. Poiché si crede che Giove, essendo massivo, abbia mantenuto lo stesso mix di elementi leggeri che è presente nel Sole e dato che l'elio è chimicamente inattivo, si potrebbe dire che il valore He/H di Giove corrisponda al valore protosolare. Il deuterio nelle stelle è convertito in ³He dalla reazione D + H \leftrightarrow ³He, in tal modo esso è poco abbondante nel Sole, non essendo prodotto in modo significativo nei processi cosmici; il deuterio osservato su Giove potrebbe essere una buona stima del valore primordiale. Dunque, è possibile ricavare il rapporto D/H protosolare dalla formula

 $(D/H)_{earlySun} = ((^{3}He/^{4}He)_{solar} - (^{3}He/^{4}He)_{sn}) \times (^{4}He/H)_{sn}$

Dove $({}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He})_{solar}$ è il valore attuale del Sole misurato dal vento solare e $({}^{3}\text{He}/{}^{4}\text{He})_{sn}$ è il rapporto della nebulosa protosolare stimato a partire dalle osservazioni su Giove.

Oggetto	Valore	Specie	Referenze
Nebulosa solare	$(2.1\pm0.4) \times 10^{-5}$		Lellouch et al. 2001
Venere	$160 \text{ x} 10^{-4}$		
Luna	$(1.86 - 3.02) \times 10^{-4}$	Apatite	Greenwood et al.
			2011
Mantello Marte	3×10^{-4}		Robert 2001
Atmosfera Marte	8.1 x10 ⁻⁴		Robert 2001
Atmosfera Giove	$(2.35\pm0.35) \times 10^{-5}$		Lellouch et al. 2001
Atmosfera Saturno	(1.70 +0.75/-0.45) x10 ⁻⁵		Lellouch et al. 2001

Encelado	(2.9+1.5/-0.7) x10 ⁻⁴	H ₂ O	Waite et al. 2009
Atmosfera Titano	$(1.58+-0.16) \times 10^{-4}$	CH ₄	Abbas et al. 2010
Urano	$(0.2 - 0.6) \times 10^{-4}$	H ₂	Macy & Smith, 1978; Trafton & Ramsey, 1980
Nettuno	$(4.5\pm1) \text{ x}10^{-5}$	H ₂	Lellouch et al. 2010

Tab4. Valori per il rapporto isotopico D/H misurato in altri oggetti del Sistema Solare.



Fig8. Rapporto isotopico D/H rilevato negli altri corpi del Sistema Solare (i valori devono essere moltiplicati per 10^{-4}).

All'interno del Sistema solare, inoltre, è stato misurato anche il rapporto D/H di diversi meteoriti, tra cui due condriti carbonacee rinvenute sulla Terra, Murchison $((167.75\pm7.78) \times 10^{-6})$ e Cold Bokkeveld $((113.39\pm7.78) \times 10^{-6})$, nella molecola di metano CH4.

Considerando il grafico riportato in Fig8, si osserva che il rapporto D/H non cresce con l'aumentare della distanza dal Sole (ciò implicherebbe un arricchimento di deuterio sempre maggiore procedendo verso il Sistema Solare esterno). È presente dunque una disomogeneità in questo andamento e ciò si nota in diversi aspetti: i valori trovati per Giove e Saturno sono più bassi di quelli misurati nei pianeti rocciosi, così come i rapporti

misurati su Urano e Nettuno sono minori del valore terrestre; il rapporto per Encelado è maggiore di quello trovato per Titano, nonostante quest'ultimo satellite sia più distante. Nel caso delle comete, ci si aspetterebbe di trovare valori maggiori per le comete della famiglia di Giove, formatesi più distante nel Sistema Solare rispetto alle comete della Nube di Oort (ricordiamo che queste ultime, secondo il modello di Nizza, si formarono nelle zone più interne del Sistema Solare, rispetto alle comete che ora sono legate gravitazionalmente a Giove e che risiedono nella Fascia di Kuiper, e che, in seguito alle migrazioni dei pianeti giganti, vennero espulse nelle zone più esterne del Sistema Solare, ovvero nella Nube di Oort, ove si trovano attualmente), ma dalla Fig7 si nota che non c'è una distinzione netta di valori per KBC e OCC; naturalmente delle eccezioni nei valori potrebbero dipendere dal fatto che la cometa si è formata in una zona diversa del Sistema Solare rispetto alla posizione considerata in analisi. La varietà di questi valori dipende dalla diversità di temperatura, densità ed esposizione alla radiazione solare delle diverse regioni del disco planetario in cui si sono formati i differenti oggetti. Ogni corpo presenta un arricchimento in deuterio rispetto al valore conosciuto per la nebulosa solare.

I pianeti giganti, Giove e Saturno, sono considerati essere riserve di deuterio indisturbato, libere da processi di produzione o perdita. Si pensa che il valore D/H misurato per Giove sia paragonabile al rapporto isotopico della nebulosa protosolare e quindi che esso si sia mantenuto costante nel pianeta sin dalla sua formazione. Il motivo per cui si ritiene che, proprio il valore di Giove sia quello più simile al valore della nebulosa protosolare, è che il pianeta è molto massivo e abbia acquisito la maggior parte degli elementi del gas primordiale quando la nebulosa si è dissolta, così esso dovrebbe rifletterne l'abbondanza degli elementi leggeri al tempo della formazione del Sistema Solare.

Ulteriori osservazioni di comete della famiglia di Giove e comete a lungo periodo porteranno migliori conoscenze nella reale variazione del rapporto D/H nell'acqua all'interno delle diverse popolazioni. Sarebbe inoltre interessante raccogliere più dati anche per le altre molecole, per poter fare un confronto con la molecola d'acqua e per vedere se sono presenti diversi valori tra i rapporti.

2.2.2 Il rapporto tra gli isotopi dell'azoto: ¹⁴N/¹⁵N

L'azoto N è il quinto elemento più abbondante nell'Universo, esiste in natura come gas altamente volatile (N₂, N) e come miscuglio di composti di varia volatilità (come NH₃, HCN, HNC, ecc.).

L'azoto è costituente fondamentale delle molecole organiche più importanti dal punto di vista biochimico (DNA, proteine, alcune vitamine), oltre che di composti inorganici estremamente diffusi ed importanti come l'ammoniaca e l'acido nitrico. Sulla base delle osservazioni del mezzo interstellare (ISM), delle comete e dei modelli chimici, ci sono tre maggiori riserve di azoto nell'ISM: N₂, NH₃ e HCN.

Sono noti due isotopi stabili, ¹⁴N e ¹⁵N, e numerosi isotopi radioattivi con tempo di dimezzamento brevissimo. Gli isotopi dell'azoto sono più difficili da quantificare rispetto agli isotopi dell'idrogeno perché sono generalmente meno abbondanti nel materiale cosmochimico e perché sono difficili da misurare a certe distanze mediante metodi spettroscopici. Il rapporto ¹⁴N/¹⁵N fu misurato per la prima volta nella cometa C/1995 O1 (Hale-Bopp) nel 1997 nella molecola HCN.

Sembra che le molecole che contengono N si possano dividere in due distinte famiglie chimiche: quelle che trasportano il gruppo funzionale amminico -NH. La prima famiglia deriva dall'azoto atomico, la seconda si forma attraverso N⁺, che è il prodotto della ionizzazione di N₂. Come conseguenza, non ci si aspetta che queste due famiglie si scambino ¹⁵N. Inoltre, il frazionamento all'interno delle due famiglie presenta differenti tempi scala e diversa efficienza; per cui ci si aspetta un diverso arricchimento di ¹⁵N tra, ad esempio, NH₃ e HCN. Nella nube interstellare, le molecole che trasportano il gruppo -CN appaiono essere sistematicamente arricchite di ¹⁵N comparate alle molecole che trasportano il gruppo -NH.

È possibile che il rapporto ¹⁴N/¹⁵N nelle molecole cometarie mostri piccole variazioni per comete che si sono formate in differenti condizioni nella nebulosa solare, poiché gli atomi ¹⁴N e ¹⁵N non si scambiano facilmente. Così, il rapporto ¹⁴N/¹⁵N potrebbe essere più primitivo di quello D/H nelle molecole cometarie e più utile per lo studio delle condizioni fisico-chimiche nella nube molecolare presolare.
Per spiegare in quali luoghi e in quali tempi avviene il frazionamento di ¹⁵N, ci sono tre possibilità: 1) prima della formazione dei nuclei cometari nella nebulosa solare e nella nube molecolare protosolare; 2) all'interno dei nuclei cometari durante la lunga permanenza nel Sistema Solare esterno (nella Nube di Oort e nella Fascia di Kuiper); 3) nella chioma cometaria dopo la sublimazione del nucleo.

L'aumento dell'arricchimento di ¹⁵N con la distanza radiale dal Sole potrebbe risultare da differenti processi. Il tasso di interazione tra il gas della nebulosa protosolare e i fotoni UV potrebbe variare con la distanza eliocentrica, con un aumento del frazionamento di ¹⁵N che si verifica nel Sistema Solare esterno, dove la bassa densità del gas potrebbe aver permesso una penetrazione più profonda dei fotoni e dunque una maggior sintesi di molecole isotopicamente più pesanti all'interno dei ghiacci, rispetto che nel Sistema Solare interno, più denso e caldo.

Ad oggi il rapporto 14 N/ 15 N è stato misurato per tre molecole: HCN, CN e NH₂ (quest'ultimo si forma dalla fotodissociazione dell'ammoniaca a causa della radiazione ultravioletta nella chioma). I valori sono riportati in Tab5.

Specie	Valore	Cometa	Tipo di cometa	Rerefenze
HCN	139±26	17P/Holmes	JFC	Bockeleé-Morvan et al. 2008
	145±16	C/2014 Q2 (Lovejoy)	OCC	Biver et al. 2016
	205±70	C/1995 O1 (Hale-Bopp)	OCC	Bockeleé-Morvan et al. 2008
CN	165+-40	17P/Holmes	JFC	Bockeleé-Morvan et al. 2008
	155±25	103P/Hartley 2	JFC	Jehin et al. 2011
	140±20	88P/Howell	JFC	Hutsemékers et al. 2005
	145±25	9P/Tempel 1	JFC	Jehin et al. 2006
	210±50	73P- B/Schwassmann- Wachmann 3	JFC	Jehin et al. 2008
	220±40	73P- C/Schwassmann- Wachmann 3	JFC	Jehin et al. 2008
	150±30	8P/Tuttle	OCC	Jehin et al. 2009
	140±50	153P/Ikeya- Zhang	OCC	Jehin et al. 2004

	143±30	C/1995 O1	OCC	Manfroid et al 2005
		(Hale-Bopp		
	160±25	C/2002 T7	OCC	Manfroid et al. 2009
		(LINEAR)		
	135±20	C/2001 Q4	OCC	Manfroid et al. 2005
		(NEAT)		
	150±35	C/2002 Y1	OCC	Manfroid et al. 2009
		(Juels-		
		Holvorcem)		
	130 ± 20	C/2002 X5	OCC	Manfroid et al. 2009
		(Kudo-Fujikawa)		
	145±20	122P/de Vico	OCC	Jehin et al. 2004
	150 ± 50	C/1999 S4	OCC	Hutsem'ekers et al.
		(LINEAR)		2005
	150 ± 30	C/2000 WM1	OCC	Arpigny et al. 2003
	1.50 . 0.5	(LINEAR)		
	150±35	C/2003 K4	OCC	Manfroid et al. 2005
	1(0) 50	(LINEAR)	000	M. C. 1 4 1 2000
	160±50	C/1999 11	OCC	Manfroid et al. 2009
		(McNaught-		
	120+20	<u>Hartley)</u>	0000	Manfraid et al. 2000
	130±20	(Kuda Eujikawa)	UCC	Manifold et al. 2009
	160+35	$\frac{(Kuu0-Fujikawa)}{C/2002 V1}$	000	Manfroid et al. 2009
	100±33	(NFAT)	occ	Mainfold et al. 2009
	145+50	C/2006 M4	000	Manfroid et al. 2009
	145±50	(SWAN)	000	Mainfold et al. 2009
	150+50	C/2007 N3	OCC	Manfroid et al. 2009
	100-00	(Lulin)	000	
NH ₂	137±35	9P/Tempel 1	JFC	Shinnaka et al. 2016
	120±33	88P/Howell	JFC	Shinnaka et al. 2016
	162±33	103P/Hartley 2	JFC	Shinnaka et al. 2016
	139±38	C/2012 S1	OCC	Shinnaka et al. 2014
		(ISON)		-
	140±30	C/2012 F6	OCC	Decock et al. 2014
		(Lemmon)		
	100±50	C/2013 R1	OCC	Rousselot et al. 2015
	126±25	C/2014 Q2	OCC	Shinnaka & Kawakita
				2016
	132+-32	C/2002 V1	OCC	Shinnaka et al. 2016
	154±41	C/2009 P1	OOC	Shinnaka et al. 2016
	134±49	8P/Tuttle	OCC	Shinnaka et al. 2016
	145±35	C/2001 Q4	OOC	Shinnaka et al. 2016
	126±55	C/2014 E2	OCC	Shinnaka et al. 2016
	149±32	C/2013 US10	OCC	Shinnaka et al. 2016
	154±41	C/2009 P1	OCC	Shinnaka et al. 2016

Tab5. Valori per il rapporto isotopico $^{14}N/^{15}N$ nelle comete.



Fig9. Rapporto isotopico ¹⁴N/¹⁵N misurato per la molecola CN nelle comete. Le prime sei comete fanno parte delle comete della famiglia di Giove; le rimanenti sono comete a lungo periodo provenienti dalla Nube di Oort. La linea arancione indica il valore dello standard per il rapporto isotopico dell'azoto.

Come si può vedere da Fig9 e Fig10, le composizioni isotopiche dell'azoto in CN e in NH₂ hanno valori molto omogenei; entrambe le molecole sono significativamente arricchite di ¹⁵N rispetto al valore dell'atmosfera terrestre, pari a 272, e al valore solare, circa 442, indipendentemente dall'origine dinamica e dalla distanza eliocentrica a cui sono state osservate le comete. Questo eccesso di ¹⁵N indica che i gas volatili trasportanti azoto subirono un importante frazionamento durante un qualche stadio della formazione del Sistema Solare.



Fig10. Rapporto isotopico ${}^{14}N/{}^{15}N$ misurato per la molecola NH₂ nelle comete. Le prime sei comete fanno parte delle comete della famiglia di Giove; le rimanenti sono comete a lungo periodo provenienti dalla Nube di Oort. La linea arancione indica il valore dello standard per il rapporto isotopico dell'azoto.

Per quanto riguarda la molecola HCN, il rapporto isotopico dell'azoto misurato nella cometa Hale Bopp è molto alto rispetto al valore trovato per CN nella stessa cometa (per HCN si ha 205 ± 70 , mentre per CN 143 ± 30). Nel caso della cometa 17P/Holmes, invece, il valore per HCN è più basso e i due rapporti sono più simili. Questa differenza tra le due comete potrebbe indicare che HCN non è l'unica molecola madre per CN, ma che possono essere presenti altri materiali nella chioma (come polimeri o polvere organica), dai quali deriva CN, con un frazionamento differente rispetto a quello di HCN; di conseguenza un'interpretazione del rapporto isotopico in CN è piuttosto complicata a causa dei diversi possibili genitori della molecola. A causa delle deboli linee di emissione della molecola HCN, sono stati raccolti pochi valori per il rapporto 14 N/¹⁵N in questa molecola e dunque non è possibile fare ulteriori constatazioni sul frazionamento dell'azoto.

Questo accordo tra i rapporti ¹⁴N/¹⁵N per NH₃ (da cui deriva NH₂) e CN implica che queste due specie molecolari hanno avuto origine da una riserva isotopica comune. In generale, NH₃ (famiglia delle ammine) potrebbe mostrare un differente arricchimento di

15N rispetto HCN (famiglia nitrili) perché, anche se nello stesso ambiente, NH₃ e HCN seguono differenti reazioni chimiche reagendo con l'azoto atomico o quello molecolare. Per quanto riguarda gli altri corpi del Sistema solare, i valori conosciuti del rapporto 14 N/ 15 N sono riportati in Tab6.

Oggetto	Valore	Specie	Referenze
Vento solare	442±5		Marty et al. 2010
Superficie lunare	333		Hashizume et al. 2001
Marte	293		Mathew & Marti 2001
Atmosfera Giove	450±106	NH ₃	Fouchet et al. 2004
Atmosfera Saturno	>435	N2	Fletcher et al. 2014
Atmosfera Titano	167.6±0.6	N2	Krasnopolsky, 2017

Tab6. Valori per il rapporto isotopico ¹⁴N/¹⁵N misurato in altri oggetti del Sistema Solare.

Il valore del rapporto nella nebulosa protosolare è dato dal confronto di diverse misure indipendenti: misure isotopiche del vento solare intrappolato nel suolo lunare (attraverso la missione Genesis), l'analisi dell'atmosfera di Giove e dati raccolti per l'osbornite (TiN), che danno un valore pari a 428±8, materiale che presumibilmente fu il primo solido trasportante azoto a condensare nella nebulosa protosolare. Queste misure consistenti hanno confermato che l'azoto nella nebulosa protosolare era più povero di ¹⁵N rispetto ai valori attuali dei vari oggetti del Sistema Solare. Oggigiorno, la composizione isotopica della nebulosa protosolare è meglio rappresentata dal valore del Sole (vento solare), che è la più grande riserva di azoto concentrando il 99% della massa del Sistema Solare.



Fig11. Rapporto isotopico ¹⁴N/¹⁵N rilevato negli altri corpi del Sistema Solare.

Il vento solare è impoverito di ¹⁵N rispetto ai pianeti interni e alle comete, oggigiorno abbiamo un valore di 442±5. Nel Sistema solare molti oggetti (con l'eccezione di Giove e Saturno) sono attualmente arricchiti di ¹⁵N, comparati alla PSN che è rappresentata dal valore solare. È presente una grande variazione del rapporto ¹⁴N/¹⁵N tra differenti corpi del Sistema Solare, in particolare tra i corpi rocciosi e quelli gassosi, come si vede da Fig11. L'arricchimento di ¹⁵N cresce similmente con la distanza dal Sole (ovvero il rapporto ¹⁴N/¹⁵N diminuisce). I rapporti misurati per Giove e Saturno sono molto simili e sono entrambi consistenti con il rapporto primordiale della nebulosa solare. Come per il rapporto D/H, i pianeti terrestri mostrano un arricchimento dell'isotopo più pesante, ¹⁵N, rispetto al valore del Sole e dei giganti gassosi.

L'origine di queste variazioni nel rapporto isotopico non è ben compresa, ma ci suggerisce che differenti corpi del Sistema Solare ottengano il loro azoto da differenti riserve. L'immagine che emerge dai grafici e dalle tabelle ci dice che ci sono tre riserve isotopiche nel Sistema Solare: la nebulosa protosolare e gli oggetti che oggigiorno ne portano il segno primordiale, poveri in ¹⁵N; il Sistema Solare interno, dove i pianeti e i

meteoriti sono arricchiti di ¹⁵N di un fattore circa 1.5 rispetto al PSN; e i ghiacci cometari, arricchiti in ¹⁵N di circa un fattore 3 rispetto al PSN.

2.2.3 Il rapporto isotopico del carbonio: ¹²C/¹³C

I composti del carbonio formano le basi di tutta la vita sulla Terra. Questo elemento ha l'interessante caratteristica di essere in grado di legarsi con se stesso e con una vasta gamma di elementi, producendo più di 10 milioni di composti, molti dei quali organici. La chioma gassosa delle comete contiene un'abbondanza di molecole carboniose, il primo segno di materiale organico in questi oggetti. Lo spettro visibile dell'emissione dei gas della chioma è dominato da linee spettrali che rivelano piccole molecole contenenti carbonio (C_2 , C_3 , CN, CH, CH^+ , ...); esse sono molto probabilmente molecole figlie prodotte dalla fotodissociazione di molecole madri più complesse fuggite dal nucleo.

In natura esistono due isotopi stabili del carbonio: ${}^{12}C$ e ${}^{13}C$. ${}^{14}C$ è invece un radioisotopo utilizzato per la datazione di materiale di origine biologica nei siti archeologici. Per quanto riguarda il valore odierno per la Terra, esso è circa 89, corrispondente al Vienna Peedee belemnite (VPDB), più alto rispetto al valore del mezzo interstellare locale (ISM), per cui è stato trovato un rapporto pari a 68±15 (misurato in CN, CO e H₂CO).

Di seguito, in Tab7, i valori raccolti per le specie: C⁻, HCN, CN, C₂, C₂H₄, C₂H₅, CO₂, CO.

Specie	Valore	Cometa	Tipo di cometa	Rerefenze
C -	92.2±1.4	81P/ Wild 2	JFC	McKeegan et al. 2006
HCN	114±26	17P/Holmes	JFC	Bockelée-Morvan et al. 2008
	109±14	C/2014 Q2 (Lovejoy)	OCC	Biver et al. 2016
	124±64	C/2012 F6 (Lemmon)	OCC	Biver et al. 2016
	111±12	C/1995 O1	OCC	Jewitt et al. 1997

	94±8	C/1995 O1	OCC	Bockelée-Morvan et al. 2008
	88±18	C/2012 S1 (ISON)	OCC	Cordiner et al. 2019
	34±12	C/1996 B2 (Hyakutake)	OCC	Lis et al. 1997
CN	95±15	103P/Hartley 2	JFC	Jehin et al. 2011
	95±20	17P/Holmes	JFC	Bockelée-Morvan et al. 2008
	90±10	88P/1981 Q1 Howell	JFC	Hutsemékers et al. 2005
	95±15	9P/Temple 1	JFC	Jehin et al. 2006
	100±30	73P- B/Schwassmann- Wachmann 3	JFC	Jehin et al. 2008
	100±20	73P- C/Schwassmann- Wachmann 3	JFC	Jehin et al. 2008
	90±15	88P/Howell	JFC	Hutsemékers et al. 2005
	85±20	C/1989 X1 (Austin)	OCC	Wyckoff et al. 2000
	90±10	C/1990 K1 (LevY)	OCC	Wyckoff et al. 2000
	93±20	C/1989 XIX (Okazaki-Levy- Rudenko)	OCC	Wyckoff et al. 2000
	65±9	1P/Halley	OCC	Wyckoff et al. 1989
	95±15	1P/Halley	OCC	Kleine et al. 1995
	90±15	C/1995 O1 (Hale- Bopp)	OCC	Lis et al. 1997
	100±30	C/1995 O1 (Hale- Bopp)	OCC	Arpigny et al. 2003
	95±25	C/2012 F6	OCC	Decock et al. 2014
	90±20	8P/Tuttle	OCC	Bockelée-Morvan et al. 2008
	90±10	122P/1995 S1 de Vico	OCC	Jehin et al. 2004
	100±20	C/2000 WM1 (LINEAR)	OCC	Arpigny et al. 2000
	90±30	C/1999 S4 (LINEAR)	OCC	Hutsem'ekers et al. 2005
	80±30	153P/2002 C1 Ikeya-Zhang	OCC	Jehin et al. 2004
	90±15	C/2001 Q4 (NEAT)	OCC	Manfroid et al. 2005
	80±20	C/2003 K4 (LINEAR)	OCC	Manfroid et al. 2005
	80±20	C/1999 T1 (McNaught- Hartley)	OCC	Manfroid et al 2009
	90±20	C/2002 X5 (Kudo- Fujikawa)	OCC	Manfroid et al 2009
	100±20	C/2002 V1 (NEAT)	OCC	Manfroid et al 2009
	90±20	C/2002 Y1 (Juels- Holvorcem)	OCC	Manfroid et al 2009

	85±20	C/2002 T7 (LINEAR)	OCC	Manfroid et al 2009
C2	60±15	C/1975 VI (West)	OCC	Lambert & Danks (1983)
	80±30	C/2013 R1 (Lovejoy)	OCC	Rousselot et al. 2015
	85±20	C/2002 T7 (LINEAR)	OCC	Rousselot et al. 2012
	80±20	C/2001 Q4 (NEAT)	OCC	Rousselot et al. 2012
	94±33	C/2012 S1 (ISON)	OCC	Shinnaka et al. 2014a
	70±15	C/1963 A1 (Ikeya)	OCC	Stawikowski et al. 1964
	100±20	C/1969 T1 (Tato- Sato-Kosaka)	OCC	Owen et al. 1973
	115±30	C/1973 E1 (Kohoutek)	OCC	Danks et al. 1974
	100±30	C/1975 N1 (Kobayashi-Berger- Milon)	OCC	Vanysek et al. 1977
C2H4	83±12	67P/Churyumov- Gerasimenko	JFC	Rubin et al 2017
C ₂ H ₅	84±9	67P/Churyumov- Gerasimenko	JFC	Rubin et al 2017
CO ₂	84±4	67P/Churyumov- Gerasimenko	JFC	Hassig et al. 2017
CO	86±9	67P/Churyumov- Gerasimenko	JFC	Rubin et al 2017

Tab
7. Valori per il rapporto isotopico $^{12}{\rm C}/^{13}{\rm C}$ nelle comete.



Fig12. Rapporto isotopico ¹²C/¹³C misurato per la molecola CN nelle comete. Le prime sette comete fanno parte delle comete della famiglia di Giove; le rimanenti sono comete a lungo periodo provenienti dalla Nube di Oort. La linea arancione indica il valore dello standard per il rapporto isotopico del carbonio.

Variazioni del rapporto isotopico del carbonio non sono evidenti nelle comete, come si vede dai grafici in Fig12 e Fig13. I valori determinati sono consistenti con il valore dello standard terrestre e degli altri corpi del Sistema solare, indipendentemente dal tipo di orbita, dalla distanza eliocentrica a cui sono state osservate e dalle specie (C₂, CN, HCN, ...) da cui il rapporto è stato determinato.



Fig13. Rapporto isotopico ${}^{12}C/{}^{13}C$ misurato per la molecola C₂ nelle comete. Le prime sette comete fanno parte delle comete della famiglia di Giove; le rimanenti sono comete a lungo periodo provenienti dalla Nube di Oort. La linea arancione indica il valore dello standard per il rapporto isotopico del carbonio.

Le tre molecole trasportanti carbonio, per i quali sono presenti più valori, mostrano lo stesso valore del rapporto isotopico, segno che il frazionamento non è stato significante per queste molecole. C₂H₄, C₂H₅, CO₂, CO hanno un rapporto ${}^{12}C/{}^{13}C$ consistente tra loro e con i rapporti misurati nelle precedenti molecole. Questa evidenza smentisce alcune teorie per cui potrebbe essere presente un frazionamento del carbonio nel disco protoplanetario, dipendente dalle reazioni chimiche, dalle specie e dalla variazione di temperatura del disco (quindi dipendente dalla distanza dal Sole, come per gli isotopi dell'idrogeno e dell'azoto).

Sono disponibili anche diversi rapporti per altri corpi del Sistema Solare; i rapporti ${}^{12}C/{}^{13}C$ sono riportati in Tab8.

Oggetto	Valore	Specie	Referenze
Fotosfera solare	80±1		Ayres et al.2006
Venere	86±12		Bezard et al. 1987
Luna	99.4±2.3		Hashizume et al. 2004
Marte	91.1 +1.9/-1.8	CO ₂	Krasnopolsky et al. 2007
Giove	92.6 +4.5/-4.1	CH4	Niemann et al. 1996
Saturno	91.8 +8.4/-7.8	CH4	Fletcher et al. 2009
Atmosfera Titano	89.9±3.4	СО	Serigano et al. 2016
Nettuno	87±26	C ₂ H ₆	Sada et al. 1996
IDPs	89±11		Floss et al. 2006

Tab8. Valori per il rapporto isotopico ¹²C/¹³C misurato in altri oggetti del Sistema Solare.



Fig14. Rapporto isotopico ¹²C/¹³C rilevato negli altri corpi del Sistema Solare.

Come per il rapporto D/H, è stato misurato il rapporto isotopico anche per il carbonio nelle due condriti carbonacee rinvenute sulla Terra, Murchison (87.82±0.11) e Cold Bokkeveld (87.83±0.11), nella molecola di metano CH₄. Sono entrambi valori consistenti con il valore terrestre.

I valori rilevati nei diversi corpi del Sistema solare sono tutti consistenti, come si può notare dal grafico in Fig14. L'omogeneità del rapporto del carbonio tra comete, meteoriti, il Sole, la Terra e gli altri corpi del Sistema solare sembra indicare: un'omogeneità chimica nella nebulosa protosolare, un frazionamento isotopico minimo (o comunque trascurabile) del carbonio nella nebulosa protosolare e che le comete si formarono contemporaneamente al Sistema solare. Il valore trovato mediamente nel Sistema Solare, pari circa a 90, rappresenta l'abbondanza isotopica del carbonio presente nella nebulosa protosolare 4.6 miliardi di anni fa quando si formò il sistema solare, poiché appunto un frazionamento minimo è avvenuto da quel tempo.

2.2.4 Il rapporto isotopico dell'ossigeno: ¹⁶O/¹⁸O

L'ossigeno è il terzo elemento in ordine di abbondanza cosmica. In natura esistono gli isotopi stabili ¹⁶O, ¹⁷O e ¹⁸O.

Come visto nell'introduzione al capitolo, lo standard per il rapporto isotopico dell'ossigeno è conosciuto essere 499 (Vienna Standard Mean Ocean Water), nel caso dell'ossigeno misurato nella molecola d'acqua. Il primo valore del rapporto isotopico dell'ossigeno in una cometa fu ottenuto da una misurazione in-situ della sonda Giotto nella cometa 1P/Halley, 495 ± 37 per H₃O⁺.

Misurare il rapporto isotopico ¹⁶O/¹⁸O nei gas volatili cometari è di primaria importanza per fare chiarezza sui diversi scenari proposti per spiegare l'anomalia isotopica nelle: le abbondanze isotopiche in alcune meteoriti variano rispetto alla Terra in un modo che non può essere spiegato in modo semplice dal classico frazionamento dipendente dalla massa e da nessuna specifica composizione iniziale. Questa anomalia isotopica (chiamata "Anomalia isotopica dell'ossigeno") è stata osservata nei CAIs (Calcium-Aluminiumrich Inclusions), le rocce più vecchie formatesi nel Sistema Solare, che presentano un eccesso di ¹⁶O. Decifrare l'origine di questo eccessi di ¹⁶O e la loro distribuzione negli oggetti del Sistema Solare è così di massima importanza per svelare i meccanismi della formazione del Sistema Solare stesso e l'origine del materiale planetario. Diverse misure sono state compiute sull'acqua cometaria, sia direttamente da osservazioni di H_2O e $H_2^{18}O$ che da osservazioni di OH, H_3O^+ . Non sono presenti molti valori del rapporto ${}^{16}O/{}^{18}O$, quelli disponibili sono per le molecole H_2O , OH e CO_2 , e soprattutto si hanno valori relativi alle comete a lungo periodo, a parte la cometa 67P/ Churyumov-Gerasimenko che appartiene alla famiglia di Giove, come si vede in Tab9.

Specie	Valore	Cometa	Tipo di	Rerefenze
			cometa	
H ₂ O	556±62	67P/ Churyumov-	JFC	Altwegg et al.
		Gerasimenko		2005
	445±35	67P/ Churyumov-	JFC	Schroeder et al.
		Gerasimenko		2018
	530±60	153P/Ikeya-Zhang	OCC	Biver et al. 2007
	550±75	C/2002 T7 (LINEAR)	OCC	Biver et al. 2007
	530±60	C/2001 Q4 (NEAT)	OCC	Biver et al. 2007
	508±33	C/2004 Q2	OCC	Biver et al. 2007
		(Machholz)		
	523±32	C/2009 P1 (Garradd)	OCC	Bockelée-Morvan
				et al. 2012
	518±45	1P/Halley	OCC	Balsinger et al.
				1995
	470±40	1P/Halley	OCC	Eberhardt et al.
				1995
	300±150	C/2012 F6 (Lemmon)	OCC	Decock et al 2014
	499±24	C/2014 Q2 (Lovejoy)	OCC	Biver et al 2016
ОН	425±55	C/2002 T7 (LINEAR)	OCC	Hutsemékers et al
				2008; Decock et
				al. 2014
	350±150	C/2012 F6 (Lemmon)	OCC	Hutsemékers et al
				2008; Decock et
				al. 2014
CO ₂	494±8	67P/Churyumov-	JFC	Hassig et al. $2\overline{017}$
		Gerasimenko		

Tab9. Valori per il rapporto isotopico ¹⁶O/¹⁸O nelle comete.



Fig15. Rapporto isotopico ${}^{16}O/{}^{18}O$ misurato per la molecola H₂O nelle comete. La cometa 67P/C-G fa parte delle comete della famiglia di Giove; le rimanenti sono comete a lungo periodo provenienti dalla Nube di Oort. La linea arancione indica il valore dello standard per il rapporto isotopico dell'ossigeno.

Osservando Tab9 e Fig15 si nota che i valori del rapporto isotopico dell'ossigeno sono molto vicini al valore terrestre; l'unica cometa in cui si è misurato un valore pari al VSMOW è la cometa Lovejoy.

I valori misurati nell'acqua cometaria non mostrano nessun significante arricchimento di ¹⁸O rispetto al valore protolosare, pari a 530 circa.

Per quanto riguarda il resto del Sistema solare, si conoscono pochi valori per questo rapporto, ovvero quello per il vento solare (catturato dalla missione Genesis) e per le atmosfere di Venere e di Titano, (satellite naturale di Saturno), presenti in Tab10. La composizione isotopica dell'ossigeno nel gas e nella polvere della nebulosa solare esterna è ancora largamente sconosciuta.

Oggetto	Valore	Specie	Referenze
Vento solare	530±2		McKeegan et al. 2011
Atmosfera Venere	500±80		Bézard et al. 1987
Atmosfera Titano	486±22	CO	Serigano et al. 2016

Tab10. Valori per il rapporto isotopico ¹⁶O/¹⁸O misurato in altri oggetti del Sistema Solare.

In generale i valori del rapporto ¹⁶O/¹⁸O non sembrano variare molto tra comete provenienti dalla Nube di Oort e comete della famiglia di Giove, e sono inoltre compatibili con lo standard terrestre VSMOW. Non avendo molti dati relativi agli altri corpi del Sistema solare, non si può dire molto riguardo l'andamento del rapporto, che potrebbe sembrare più o meno costante oppure diminuire procedendo verso le regioni esterne.

Sarebbe interessante rilevare ulteriori misure, sia per gli altri pianeti che per le comete, in particolar modo per le comete appartenenti alla famiglia di Giove, per le quali si hanno meno dati.

2.2.5 Il rapporto isotopico dello zolfo: ³²S/³⁴S

La chimica organica dello zolfo ricorda quella dell'ossigeno. Un gran numero di molecole sono molto simili, basta cambiare l'ossigeno con lo zolfo, come ad esempio H₂O e H₂S. È perciò interessante cercare queste specie organiche con S nelle chiome cometarie. Grazie alla sua abilità di esistere in natura sotto forma di molti allotropi (secondo solo al carbonio), lo zolfo è molto più versatile ed è trovato in diverse molecole, a partire dal polare H₂S (la molecola trasportante S più presente nelle comete) fino alla molecola ad anello stabile e refrattaria di S₈. Lo zolfo è un elemento essenziale per tutti gli esseri viventi, nei quali è presente in due amminoacidi, la cisteina e la metionina, e di conseguenza in molte proteine.

Dei 25 noti isotopi di questo elemento, solo quattro sono stabili: ³²S, ³³S, ³⁴S e ³⁶S; e di questi ³²S e ³⁴S sono i più abbondanti.

La prima molecola contenente zolfo osservata in una cometa fu CS, rilevata nella cometa C/1975 West nel 1980 (Smith, Stecher & Casswell 1980). Da allora molte altre specie sono state osservate nelle comete, ad esempio SO, SO₂, OCS, CS₂, H₂S, S₂, S₃, S₄, CH₃SH, H₂CS, NS e C₂H₆S, indicando una complessa chimica dello zolfo nel gas cometario (Canaves et al. 2007; Calmonte et al. 2016). Il rapporto isotopico ${}^{32}S/{}^{34}S$ è stato misurato in qualcuna di queste specie e la prima investigazione fu fatta nella cometa 1P/Halley attraverso uno spettrometro di massa in situ, ricavando un valore di 23±6 (Altwegg 1996) in S⁺.

Altri valori relativi al rapporto ${}^{32}S/{}^{34}S$ sono stati raccolti per le molecole CS (un prodotto della fotodissociazione di CS₂) e H₂S. Vengono riportati in Tab11 i sei valori disponibili per queste molecole.

Si ricorda che il valore del materiale isotopico standard per lo zolfo è 22.62 (VCDT).

Specie	Valore	Cometa	Tipo di cometa	Referenze
CS	24.7±3.5	C/2014 Q2 (Lovejoy)	OCC	Biver et al. 2016
	20±5	C/2012 F6 (Lemmon)	OCC	Biver et al. 2016
	27±3	C/1995 O1 (Hale- Bopp)	OCC	Jewitt et al. 1997
	16±3	17P/Holmes	JFC	Biver et al. 2008
S ⁺	23±6	1P/Halley	OCC	Altwegg 1996
H ₂ S	16±3	C/1995 O1 (Hale- Bopp)	OCC	Crovisier et al. 2004

Tab11. Valori per il rapporto isotopico ³²S/³⁴S nelle comete.

Per ³²S/³⁴S si hanno a disposizione pochi valori, la maggior parte dei quali relativi a comete provenienti dalla Nube di Oort. Il valore misurato nella specie CS nella cometa 17P/Holmes (JFC) è minore rispetto ai rapporti rilevati per le tre comete OCC, non sono però presenti abbastanza dati per ipotizzare un andamento del rapporto diverso a seconda

dell'origine della cometa. Anche nella molecola H_2S è presente un arricchimento di ³⁴S, ma possedendo un solo valore non è possibile constatare la presenza di un diverso frazionamento per molecole diverse.

Non avendo a disposizione dati relativi al Sole, ai pianeti e ai satelliti, non si può affermare ancora nulla sulla distribuzione degli isotopi di zolfo all'interno del Sistema Solare.

CAPITOLO 3

Metodi di misurazione degli isotopi

Il calcolo dei rapporti isotopici nelle comete è un compito complesso. Misurazioni in situ con spettrometri di massa a bordo di sonde sono molto accurate ma allo stesso tempo possono campionare solo una piccola quantità di materiale di una singola cometa raggiunta dalla sonda (per lo più comete a corto periodo) e soprattutto pochissimi oggetti sono incontrati da sonde spaziali. Oltre alle misurazioni tramite spettrometri, è possibile determinare i rapporti isotopici da remoto con la spettroscopia ad alta risoluzione delle bande molecolari dello spettro cometario, con la quale si riesce a raggiungere anche le comete a lungo periodo; le misure in questo caso hanno bisogno di un alto rapporto segnale/rumore e di un'alta risoluzione. Inoltre, per quanto riguarda le misurazioni da Terra, la ricezione e la qualità del segnale è pesantemente condizionata dalla presenza dell'atmosfera, che possiede un diverso grado di opacità a seconda della lunghezza d'onda considerata.

In questo capitolo sono presentati i metodi di analisi dei rapporti isotopici da Terra e dallo spazio, ovvero la spettrometria di massa e la spettroscopia ad alta risoluzione; sono presenti inoltre cenni ai campioni disponibili in laboratorio per l'analisi della composizione isotopica e alle missioni spaziali che avevano come obiettivo lo studio delle comete (da Giotto a Rosetta).

3.1 Osservazione da Terra

Da Terra una tecnica usata per osservare le emissioni cometarie è la spettroscopia, tecnica che permette di studiare le proprietà fisiche, cinematiche e dinamiche degli oggetti astronomici, attraverso lo studio degli spettri di tali oggetti. Nelle osservazioni dal suolo, il fattore limitante è l'atmosfera, che blocca gran parte della radiazione elettromagnetica incidente. L'atmosfera terrestre è in genere opaca alla radiazione elettromagnetica, come si può osservare in Fig16, salvo che in due "finestre" dello spettro, cioè la finestra ottica e la finestra radio. Tra le due è situata la zona infrarossa dello spettro, nella quale l'atmosfera è in parte trasparente (in limitate bande) soprattutto a maggiori altitudini, dove la quantità di vapor acqueo è limitata. Nell'ultravioletto, e ancor più nei raggi X e gamma, l'opacità dell'atmosfera, almeno a livello del suolo, è totale. Per quanto riguarda la finestra ottica bisogna comunque tenere conto della turbolenza dell'atmosfera, che può causare un forte degrado della qualità delle immagini astronomiche.



Fig16. Opacità dell'atmosfera in funzione dello spettro elettromagnetico.

3.1.1 Gli spettri cometari e la spettroscopia

La conoscenza attuale di molti aspetti dei fenomeni cometari deriva direttamente o indirettamente dallo studio e analisi degli spettri delle comete. Lo spettro cometario è composto dalla riflessione della radiazione solare, che proviene dalla polvere che circondano la cometa, e anche da righe e bande di emissione provenienti da atomi e molecole eccitate alla fluorescenza dalla luce solare e/o da reazioni chimiche, collisioni, etc.

In Fig17 è riportato un esempio di spettro cometario, relativo alla cometa C/2001 A1 (LINEAR) e ottenuto con lo strumento FORS 2 (FOcal Reducer and low dispersion Spectrograph, VLT). Il continuo è una emissione stretta che proviene dalla regione centrale della cometa e dovuta alla diffusione della radiazione solare da parte della polvere che si libera dal nucleo quando i gas presenti nella superficie sublimano; per tale motivo, la distribuzione di intensità $I(\lambda)$ del continuo è praticamente uguale a quella dell'irraggiamento solare anche se spesso leggermente più arrossata. La larghezza del continuo corrisponde, sulla cometa, a un diametro che varia, a seconda della cometa, da qualche migliaio a qualche decina di migliaia di chilometri, estendendosi, poi, nella direzione della coda di tipo II (o di polvere). Al continuo si sovrappone un gran numero di emissioni discrete (righe e bande) dovute ad atomi e molecole neutri o ionizzati una volta. Le emissioni neutre, che provengono dalla chioma, sono simmetriche rispetto al continuo: alcune sono corte (NH₂, CH, C₃), ovvero si estendono su pochi km, altre molto più lunghe (CN, qualche 10⁵ km). Le emissioni dovute agli ioni costituiscono, al contrario, una ripartizione nettamente asimmetrica, sono formate nella coda di tipo I (o di plasma) e sono molto più lunghe nella direzione opposta al Sole.



Fig17. Spettro a bassa risoluzione della cometa C/2001 A2 (LINEAR). (Jehin et al 2002)

Lo studio spettroscopico delle comete permette di conoscere le caratteristiche chimicofisiche della chioma che circonda il loro nucleo. Le molecole che sfuggono dal nucleo ed il loro prodotto di disintegrazione dovuto dell'irraggiamento solare hanno delle caratteristiche specifiche nell'ultravioletto, nel visibile, infrarosso o onde radio a secondo del meccanismo di emissione. (Ad esempio, nel campo del visibile o vicino UV gli spettri sono caratterizzati dalle righe di emissione dei radicali instabili, provenienti dalla sublimazione dei ghiacci cometari, essenzialmente CN, C₂, C₃, NH₂.)

Le osservazioni spettroscopiche permettono i) di monitorare il tasso di produzione delle comete, con l'osservazione diretta delle molecole di interesse o osservando prodotti secondari o specie minori; ii) di investigare la composizione chimica delle comete; iii) di indagare le condizioni fisiche dell'atmosfera cometaria, come temperatura cinetica e velocità d'espansione.

In generale, le righe/bande negli spettri (stellari e non, in emissione o assorbimento) ci danno informazioni molto importanti e precise anche sulla composizione chimica dell'oggetto che emette la radiazione luminosa e sulla loro temperatura. Ogni specie atomica produce delle particolari righe di lunghezza d'onda ben definita: ogni elemento quindi ha nel suo spettro un'impronta digitale unica.

Per poter analizzare gli spettri cometari è necessario conoscere i meccanismi responsabili dell'eccitazione delle emissioni cometarie. Se ne possono individuare essenzialmente tre:

- collisioni anelastiche con atomi, molecole od elettroni;
- eccitazioni radiative prodotte dalla radiazione solare (risonanza fluorescenza);
- dissociazione collisionale o fotodissociazione di molecole genitrici che lasciano i radicali osservati in livelli eccitati.

Le densità nella chioma sono generalmente molto basse, per cui in generale le collisioni non rivestono un ruolo importante tra i meccanismi di eccitazione. Si ritiene che la maggior parte delle emissioni osservate negli spettri cometari sia dovuta ad un processo di fluorescenza, la proprietà di alcune sostanze di riemettere le radiazioni elettromagnetiche ricevute, nella maggior parte dei casi di riemettere fotoni a lunghezze d'onda maggiore e quindi a energia minore.

Negli spettri atomici, l'energia è sostanzialmente di origine elettronica e gli assorbimenti e le emissioni a determinate lunghezze d'onda sono da associare a transizioni elettroniche. L'elettrone ha delle orbite fissate, alle quali compete una ben determinata energia. Quando l'elettrone incontra un fotone esattamente dell'energia necessaria per poter passare da un livello energetico ad un altro, allora il fotone viene assorbito e l'elettrone si sposta su un'orbita più esterna. L'elettrone però ha la tendenza a tornare spontaneamente nel livello energetico con energia minore e, quando viene compiuto questo salto, esso emette un fotone pari alla differenza di energia delle due orbite, in una direzione casuale.

In una molecola, invece, la energia totale è rappresentata dalla somma della energia elettronica, della energia di oscillazione (o vibrazione) della molecola ed in ultimo della energia di rotazione:

$$E_{tot} = E_e + E_o + E_r$$

queste tre energie sono vincolate dalla relazione: $E_e > E_o > E_r$.

L'energia di rotazione è piccolissima; maggiore di questa, ma sempre poco significativa, è l'energia di oscillazione, grande è invece l'energia elettronica. L'assorbimento e la emissione possono essere provocati non solo da salti elettronici, ma anche dalla rotazione della intera molecola e dalla oscillazione dei nuclei che la compongono.

Ogni variazione dello stato elettronico determina una variazione dello stato di oscillazione che produce a sua volta una variazione dello stato di rotazione. Lo spettro

molecolare può essere perciò dovuto alla pura rotazione, o alla oscillazione e rotazione, ed infine al salto elettronico insieme alle oscillazioni e rotazioni. È chiaro che la energia è collegata alla lunghezza d'onda della radiazione, per cui:

- gli spettri di pura rotazione saranno visibili nel lontano infrarosso (500-50 micrometri);
- gli spettri di oscillazione (o vibrazione) saranno visibili nel vicino infrarosso,
- gli spettri elettronici possono comparire dall'infrarosso, all'estremo ultravioletto.

Si deve tenere presente che le molecole sono libere di ruotare nello spazio solo in fase gassosa. Nella fase liquida le rotazioni sono disturbate dagli urti intermolecolari. (ovviamente per molecole poliatomiche il tutto si complica ancora di più poiché la molecola ha molti più possibili movimenti nello spazio)

È di particolare interesse il fatto che in alcuni spettri, ogni riga di rotazione è accompagnata da un'altra più debole, relativa all'isotopo più raro. Ciò è comprensibile se si considera che la frequenza di oscillazione è alterata dalla variazione di massa di uno dei nuclei. Infatti, secondo la formula

$$\upsilon = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

la frequenza del moto (numero di oscillazioni al secondo) è inversamente proporzionale a \sqrt{m} , se quindi due molecole isotopiche hanno masse m₁ e m₂, le loro frequenze stanno nella relazione v1/v2 e quindi $\sqrt{m1/m2}$.

Lo spettro atomico non è modificato sensibilmente dalla presenza di isotopi per il semplice fatto che nel salto elettronico la massa del nucleo interferisce in maniera quasi nulla sulla rotazione dell'elettrone. Queste debolissime e vicinissime righe che costituiscono la cosiddetta struttura iperfine sono accertabili solo con strumenti di altissimo potere risolutivo.

Per studiare in modo preciso i rapporti isotopici degli elementi leggeri, è necessario l'utilizzo della spettroscopia ad alta risoluzione delle bande di emissione di molecole contenenti gli elementi sotto studio, per mezzo della quale l'intensità delle linee spettrali di varie specie isotopiche è confrontata.

La determinazione dei rapporti da tali spettri ad alta risoluzione è fatta attraverso due passaggi. Per prima cosa, le posizioni teoriche e i rapporti di intensità delle linee

rotazionali individuali nella banda molecolare sono calcolate sia per l'isotopo più comune che per l'isotopo raro, sotto le condizioni in cui la cometa è osservata. Successivamente lo spettro calcolato è confrontato con quello osservato, per cui è fondamentale sottrarre il continuo con estrema attenzione nello spettro osservato per essere capaci di determinare correttamente le intensità delle singole linee.

Talvolta le linee di emissione degli isotopi rari sono piuttosto deboli, ma devono essere identificate senza ambiguità. Le deboli linee di emissione degli isotopi rari devono essere distinte dalle line di emissione di altre specie e dal continuo; le loro intensità devono essere determinate abbastanza accuratamente da calcolare un rapporto isotopico.

A titolo di esempio, in Fig18 è riportata una sezione dello spettro della cometa C/2000 WM1 che mostra la banda (0-0) del radicale CN alla lunghezza d'onda dell'ottico.



Fig18. Banda del radicale CN nella cometa C/2000 WM1 (LINEAR) rilevata mediante lo spettrografo ad alta risoluzione UVES (VLT) (Arpigny et al. 2003).

Nel caso di CN sono possibili quattro combinazioni di isotopi, ¹²C¹⁴N, ¹³C¹⁴N, ¹²C¹⁵N e ¹³C¹⁵N. Attraverso la spettroscopia ad alta risoluzione di questo radicale, i rapporti isotopici del carbonio e dell'azoto sono determinati calcolando il rapporto di intensità delle linee rotazionali delle varie combinazioni isotopiche nelle molecole (le linee di ¹³C¹⁵N sono talmente deboli che possono essere trascurate). Gli spettri teorici dei tre isotopologhi (molecole che differiscono solo per la composizione isotopica) mostrano una differente distribuzione di intensità e anche uno spostamento dovuto, come detto precedentemente, alla differenza di massa degli isotopi presenti nelle molecole e dunque alle differenti frequenze di oscillazione delle molecole, come è possibile vedere nell'immagine riportata in Fig19.



Fig19. Ramo R della banda CN, spettro teorico della cometa C/2000 WM1. (Arpigny et al. 2003)

In Fig20, invece, sono riportati due spettri relativi alla banda CN della cometa C/2000 WM1, il primo è lo spettro sintetico ad alta risoluzione della banda, in cui sono state evidenziate in verde le righe relative a ${}^{12}C{}^{14}N$, mentre con dei tratti rossi e azzurri si sono

marcate le righe relative agli isotopologhi ${}^{13}C^{14}N$ e ${}^{12}C^{15}N$, rispettivamente (lo spettro teorico per CN è stato ottenuto facendo una combinazione lineare degli spettri sintetici delle tre specie sopra citate). In questa immagine è ancora più evidente la diversa distribuzione di intensità di cui si è accennato precedentemente. Il secondo, invece, è lo spettro osservato della cometa.



Fig20. La parte superiore è una parte di uno spettro teorico di CN della cometa C/2000 WM1; in verde è evidenziato lo spettro di ¹²C¹⁴N, mentre i tratti rossi indicano le righe relative a ¹³C¹⁴N e quelli azzurri marcano le righe relative a ¹²C¹⁵N. La parte inferiore mostra lo spettro osservato della cometa, osservato da UVES (VLT), con un potere risolutivo di R=80000. (Arpigny et al. 2003)

Osservazioni mediante la spettroscopia ad alta risoluzione possono essere eseguite con diversi telescopi e strumenti a seconda della regione spettrale di interesse.

Nella regione dell'ottico, ad esempio, sono utilizzati: UVES (Ultraviolet and Visual Echelle Spectrograph) spettrografo echelle ad elevata risoluzione montato nel telescopio UT1 del VLT (Very Large Telescope) in Cile; HDS (High Dispersion Spectrograph) montato nel Telescopio Subaru di Mauna Kea, Hawaii; SARG (Spettrografo ad Alta Risoluzione del Galileo) presente al Telescopio Nazionale Galileo delle Canarie.

Nell'infrarosso operano CRISES (CRyogenic InfraRed Echelle Spectrograph) spettrografo echelle presente nel Very Large Telescope e NIRSPEC (Near Infrared Spectrometer) montato nel telescopio Keck II del Keck Observatory (Mauna Kea), per l'osservazione di specie ricche di deuterio in comete molto brillanti provenienti dalla nube di Oort.

Nel millimetrico e submillimetrico sono utilizzati invece il James Clerk Maxwell Telescope (JCMT) situato all'osservatorio di Mauna Kea e l'Atacama Large Millimeter/submillimeter Array (ALMA), un radiointerferometro all'avanguardia composto da un array di 66 radiotelescopi, che formano uno strumento potente per mappare con alta risoluzione le comete, come ha dimostrato di recente misurando le deboli linee della molecola HCN e il rapporto HCN/H¹³CN nella cometa C/2012 S1 (ISON), attraverso una nuova tecnica consistente nell'utilizzare più osservazioni interferometriche simultaneamente. Ciò ha portato a un'espansione dei possibili utilizzi di ALMA nella ricerca di linee spettrali deboli in oggetti estesi, in modo particolare nell'osservazione di target transienti. Inoltre è presente anche l'"Institut de radioastronomie millimétrique" (o Istituto di radioastronomia millimetrico, abbreviato in IRAM), un istituto di ricerca che si occupa di indagare l'origine e l'evoluzione dell'universo attraverso la sua esplorazione tramite radioastronomia millimetrica; gestisce due osservatori per la radioastronomia il radiotelescopio di Pico Velata situato sul monte omonimo nella Sierra Nevada spagnola in Andalusia e la rete NOEMA (Northern Extended Millimeter Array) costituita da sei antenne paraboloidi configurate in modalità interferometrica situata in Plateau de Bure nelle alpi francesi.

Il rapporto D/H è di particolare interesse, come visto nel paragrafo 2.2.1, perché l'idrogeno è abbondante nelle comete all'interno dell'acqua e perché questo rapporto è particolarmente sensibile alle condizioni fisiche predominanti quando le comete si formarono. Oltre alla molecola d'acqua, altre molecole possono trasportare l'atomo di idrogeno e i suoi isotopi e possono emettere in differenti regioni dello spettro elettromagnetico. Per quanto riguarda il rapporto D/H nell'acqua, o nei prodotti della sua fotodissociazione, può essere dedotto, ad esempio, dallo spettro ottico di OD e OH, dallo spettro UV di H e D e dallo spettro IR di H₂O e HDO.

Una delle righe del submillimetrico più forte negli spettri cometari è la riga di frequenza v=557 GHz dell'acqua, osservata per la prima volta nel 1999. Spesso, nel determinare le abbondanze isotopiche dell'acqua, invece di usare H₂O nel rapporto HDO/H₂O, si utilizza H₂¹⁸O (banda submillimetrica di frequenza v=547.7 GHz), questo perché le linee di emissione di H₂¹⁸O negli spettri sono più facili da determinare. Solitamente si osservano le righe del HDO, comparandole con quelle di H₂O, rivelata nel visibile, nell'infrarosso o nell'UV; a partire dall'acqua semi-pesante, il rapporto D/H è: $\frac{D}{H} = \frac{1}{2} \frac{[HDO]}{[H_2O]}$.

Il rapporto si può ricavare dall'osservazione delle righe di HDO, effettuate nel submillimetrico a v=509.3 GHz e nelle microonde a v=242 GHz, ma le bande sono presenti anche nel radio, che viene di solito usato per le osservazioni delle comete.

L'analisi delle righe di HDO nell'infrarosso è utilizzata principalmente per dedurre il rapporto D/H nei pianeti terrestri e, in parte minore nelle comete. Nel caso di Marte si sono misurate simultaneamente le bande vibrazionali di H₂O e HDO nella banda vicino ai 7.2 micrometri; nel caso delle comete le analisi vibrazionali nell'infrarosso possono essere effettuate sfruttando la banda vicino ai 2.7 micrometri. Nella regione del lontano infrarosso si possono analizzare le bande vibrazionali delle molecole deuterate HDO, OD, CH₃D e HD. Il rapporto D/H è ottenuto dalle abbondanze del metano mediante:

$$\frac{D}{H} = \frac{1}{4} \frac{[CH_3D]}{[CH_4]}.$$

La spettroscopia VIS-UV viene utilizzata soprattutto per l'osservazione delle bande di emissione di OH; la regione più intensa si colloca tra 3070 Å e 3105 Å.

Nelle atmosfere cometarie l'acqua viene fotodissociata in OH e H, quindi per il D/H è utile anche il rapporto OD/OH. Una tecnica meno diffusa, ma comunque utilizzata per ricavare il rapporto D/H nelle comete nel radio, è l'analisi dell'emissione di OH intorno ai 18 cm di lunghezza d'onda (zona del radio decimetrico), con due picchi di intensità maggiore a 1665GHz e 1667GHz. Dunque, dall'osservazione di OH e OD si può ottenere il rapporto isotopico dell'idrogeno nel seguente modo: $\frac{D}{H} = \frac{[OD]}{[OH]}$

3.1.2 Campioni disponibili per l'analisi in laboratorio

Per quanto riguarda la possibilità di accedere direttamente a dei campioni da cui studiare i rapporti isotopici, in laboratorio sono disponibili tre campioni, con una certa probabilità di origine cometaria:

- la missione Discovery Stardust della NASA raccolse micrograni di materiale cometario nella coda della cometa 81P/Wild 2, appartenente alle comete della famiglia di Giove. La maggior parte del materiale analizzato è isotopicamente vicino al materiale condritico carbonioso, e molto probabilmente si formò nello stesso insieme di processi ad alte temperature che portarono alla formazione dei costituenti delle meteoriti primitive nel sistema solare interno. In questo campione è stato misurato un eccesso di deuterio con un rapporto D/H tre volte superiore al valore terrestre (VSMOW) e, poiché all'interno del campione non sono stati trovati minerali idrati, il rapporto D/H non sembra legato all'acqua cometaria; il rapporto isotopico del carbonio non mostra invece forti variazioni dal valore standard di riferimento; le particelle della cometa Wild 2 mostrano sia un alto che un basso arricchimento di ¹⁵N, indicando una miscela disequilibrata di materiale povero di ¹⁵N (forse azoto protosolare intrappolato nei ghiacci) con una componente di materiale refrattario organico ricco dell'isotopo ¹⁵N; la composizione isotopica dell'ossigeno, infine, è consistente con quella del materiale condritico, indicando che il materiale cometario è stato sintetizzato nelle zone più interne del Sistema solare.

- dal 1981, la NASA colleziona particelle di polvere interstellare (IDPs) nella stratosfera, tra 17 e 19 km di altitudine, accumulatesi a queste altitudini a causa della loro bassa densità. Sono particelle le cui dimensioni variano da 1 a 50 micrometri, sono tipicamente ricchi di materiale carbonioso e la loro mineralogia è compatibile con quella delle comete 1P/Halley e C/1995 O (Hale-Bopp). È stato proposto che una classe di IDPs, le particelle di "chondritic porous anhydrous" (CP-IDPs), sia di origine cometaria. Il rapporto D/H nelle CP- e negli ammassi di IDPs mostra valori elevati associati al materiale organico, fino anche a 50 volte il valore terrestre; in alcuni cluster di IDPs, gli isotopi dell'azoto mostrano considerevoli variazioni, con un rapporto medio pari a 236, mentre il rapporto relativo al carbonio è all'interno dei valori terrestri; la composizione isotopica dell'ossigeno delle CP-IDPs è all'interno dei valori osservati per le condriti carboniose, sebbene un pesante frazionamento di ¹⁶O sia stato misurato in una particella.

- Micrometeoriti ultracarboniosi antartici (UCAMMs) vennero identificati tra il materiale collezionato dalla stazione CONCORDIA, nella neve presente in Antartide; queste particelle contengono più del 50% di materiale organico nel loro volume, questa concentrazione di materia carboniosa è compatibile con i grani CHON rilevati nella cometa Halley dalle missioni spaziali Giotto e VEGA nel 1986. La composizione isotopica dell'idrogeno di tali micrometeoriti mostra un estremo arricchimento di D, con rapporti D/H fino a 30-50 volte lo standard terrestre; questa composizione è un segno distintivo di un materiale primitivo organico proveniente da fredde e dense regioni del disco protoplanetario. La distribuzione degli isotopi di N è eterogenea, sono presenti sia regioni ricche di ¹⁵N che regioni povere dell'isotopo.

Questi campioni forniscono informazioni uniche poiché analisi mineralogiche e isotopiche estremamente precise a differenti scale, fino ai nanometri, permettono confronti diretti con il materiale recuperato dalle meteoriti. Essi non hanno permesso un accesso diretto ai ghiacci, poiché queste fasi, se presenti, sono state perse durante qualche processo nei corpi di origine, durante l'ingresso nell'atmosfera terrestre o durante la campionatura nel caso del materiale raccolto da Stardust.

3.2 Osservazione dallo spazio

Tecniche sempre più all'avanguardia per la misurazione dei rapporti isotopici; con i moderni telescopi spaziali è possibile eseguire la tecnica spettroscopica in tutte le lunghezze d'onda dello spettro con misure ben più accurate, mancando il problema dell'atmosfera che assorbe buona parte della radiazione elettromagnetica.

Fino al 2013, ad esempio, ha operato nello spazio l'Herschel Space Observatory, un telescopio spaziale che tra i diversi obiettivi aveva quello di osservare la composizione chimica, l'atmosfera e la superficie delle comete; per tale scopo, la missione era dotata spettrometro ad alta risoluzione HIFI (Heterodyne Instrument for the Far Infrared), operante nel lontano infrarosso.

Oltre a misure spettroscopiche, dallo spazio si possono eseguire osservazioni in situ, tramite spettrometri di massa a bordo delle sonde spaziali; grazie a questi strumenti è possibile eseguire misurazioni dirette e più precise dei rapporti isotopici di interesse.

3.2.1 La spettrometria di massa

Come si è accennato, la metodologia più accurata per il calcolo dei rapporti isotopici è la spettrometria di massa, con la quale è possibile effettuare misure dirette delle abbondanze isotopiche, servendosi di un campione prelevato direttamente dal sito di interesse. La spettrometria di massa è un metodo di analisi distruttivo basato sulla ionizzazione di una molecola (che deve trovarsi in fase gassosa), che solitamente avviene tramite impatto elettronico ovvero un urto con elettroni ad elevata energia, e sulla sua successiva frammentazione in ioni di diverso rapporto massa/carica (o m/z).

Gli ioni prodotti da una sorgente passano attraverso una coppia di fenditure strette che ne definiscono la traiettoria e tra le quali è applicata una differenza di potenziale. All'uscita dalla seconda fenditura tutti gli ioni, a parità di carica, indipendentemente dalla loro massa possiedono l'energia cinetica:

$$E_C = \frac{1}{2}mv^2 = qV$$

Si ottiene così un fascio di ioni isoenergetici (aventi la medesima energia) sottile e collimato che entra in una regione in cui agisce soltanto un campo magnetico B uniforme. Essi sono in questo modo sottoposti ad una forza, detta forza di Lorentz, data dalla seguente relazione:

$$\vec{F} = q \cdot \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}\right)$$

Poiché il campo elettrico E in questo caso è nullo, la forza è dovuta al solo campo magnetico. Il raggio di curvatura della traiettoria, che si ricava eguagliando la forza di Lorentz alla forza centripeta, è dato da:

$$r = \frac{mv}{qB}$$

Poiché la massa m, il campo B e la carica q sono costanti, e la velocità v non cambia in modulo essendo la forza esclusivamente centripeta, anche il raggio di curvatura è costante, dunque la traiettoria descritta dalla particella è un arco di circonferenza. A parità di energia cinetica e di carica, a masse diverse corrispondono velocità diverse, e quindi raggi diversi. Il rapporto massa carica risulta quindi determinato per i vari tipi di ioni dalla misura di r, noti il campo magnetico e la differenza di potenziale acceleratrice.

Lo spettro di massa si presenta quindi come un insieme di linee verticali (picchi) di intensità diversa, ciascuna corrispondente al valore di massa di uno ione frammento. Dallo spettro di massa si può risalire dunque alla struttura di un composto incognito, attribuendo ai singoli ioni una composizione elementare e ricostruendo i meccanismi di

frammentazione seguendo schemi tipici per le varie classi di composti.

Nell'interpretazione di uno spettro si segue una procedura abbastanza semplice:

- identificazione dello ione molecolare.
- identificazione di ioni caratteristici.
- identificazione di processi di frammentazione caratteristici.
- ricostruzione della struttura della molecola sulla base della conoscenza di meccanismi di frammentazione standard.

Lo ione molecolare si genera dalla molecola originale M per eliminazione di un elettrone: è un radicale catione contenente un elettrone a spin spaiato, indicato dal simbolo •

$M \rightarrow M^{+\bullet} + e^{-}$

La sua massa è praticamente uguale a quella della molecola originaria, dato che la perdita di massa dovuta all'espulsione dell'elettrone è trascurabile. In pratica, assegnando con certezza il picco dello ione molecolare di una sostanza pura si determina immediatamente la massa molecolare M.

Il picco dello ione molecolare è spesso accompagnato da altri picchi, in genere più deboli, a massa M + 1, M + 2, ecc. dovuti ai cosiddetti isotopologhi, cioè alle molecole contenenti isotopi degli elementi che le costituiscono. L'intensità dei picchi è proporzionale all'abbondanza isotopica dei diversi isotopi.

Per tre elementi – carbonio, idrogeno e azoto – il principale isotopo pesante è quello la cui massa è superiore di un'unità a quella dell'isotopo più comune. Quando questi elementi sono presenti in un composto organico lo spettro di massa mostra dei piccoli picchi isotopici a M+1. Nel caso di ossigeno, zolfo, cloro e bromo, le masse dei principali isotopi pesanti sono superiori di due unità a quelle degli isotopi più abbondanti. Perciò la presenza di questi elementi è rivelata dai picchi isotopici a M+2.



Fig21. Esempio di spettro di massa per la molecola di metano CH4.

In Fig21 è riportato un esempio di come appaiono i picchi del metano, se lo si considera una miscela di ¹²CH₄ e ¹³CH₄; la molecola che presenta l'isotopo ¹²C ha massa 16 e dunque il picco è a m/z 16 (picco più alto dello ione molecolare), la molecola con l'isotopo ¹³C invece è rappresentata dal picco m/z 17. (Il picco a valore di massa più elevato è quello relativo allo ione molecolare. In genere, la corrente ionica è normalizzata

a 100, ossia il picco più alto (picco base) ha valore 100, indipendentemente dal suo valore assoluto.)

3.2.2 Missioni spaziali per lo studio delle comete

Dal 1986 sono stati finanziati vari progetti per lo studio delle comete dallo spazio, portando a lanciare nello spazio sonde dotate di strumenti differenti per analizzare diverse caratteristiche delle comete. Nonostante i costi elevati, le rilevazioni in situ permettono di ottenere informazioni più precise sulle comete.

- <u>Vega 1 e Vega 2</u>: Sono due sonde spaziali sovietiche lanciate nel 1984, i cui obiettivi sono stati il sorvolo di Venere e quello della cometa Halley. Si intendeva misurare i parametri fisici del nucleo (come dimensioni, forma, temperatura e proprietà della superficie) e studiare la struttura e la dinamica della chioma, la composizione del gas attorno al nucleo, la composizione delle particelle di polvere, la distribuzione della massa in funzione della distanza dal nucleo e l'interazione tra la cometa e il vento solare. Le sonde dimostrarono che la cometa è ricoperta di un sottile strato ghiacciato e lo spettrometro a bordo rilevò che la composizione della polvere è simile a quella delle meteoriti di condrite carboniosa.

- <u>Giotto</u>: Lanciata il 2 luglio 1985, Giotto è stata la prima missione europea deep space dell'ESA. Lo scopo principale della missione era di portare Giotto il più vicino possibile al nucleo della cometa di Halley e fotografarlo, obiettivo raggiunto portando la sonda a essere la prima missione a scattare una fotografia al nucleo di una cometa (in Fig22). La sonda ha studiato molte caratteristiche della cometa, in particolar modo ha misurato per la prima volta il rapporto isotopico D/H nella molecola d'acqua.



Fig22. Immagine del nucleo della cometa 1P/Halley ottenuta dalla Halley Multicolour Camera (HMC) a bordo della sonda Giotto, quando passò a meno di 600km dal nucleo, il 13 marzo 1986. (Image Credit: ESA/MPAe Lindau)

- <u>Sakigake e Suisei</u>: Per la prima volta i giapponesi entrarono in scena nella corsa allo spazio con queste due sonde, lanciate nel 1985 per studiare la cometa di Halley. Oltre a dover misurare il vento solare e il campo magnetico nei pressi della ionosfera cometaria, le sonde si occuparono di rilevare anche la produzione di idrogeno generata dallo scioglimento del ghiaccio.

<u>Deep Space</u>: Originariamente progettata per testare una dozzina di nuove tecnologie,
Deep Space 1 superò gli obiettivi della missione primaria e riuscì ad avvicinarsi all'asteroide Braille e alla cometa Borelly per eseguire misurazioni e fotografie dei due corpi celesti.

- <u>Stardust</u>: Questa missione della NASA viaggiò attraverso la nube di ghiacci e polvere che circonda il nucleo della cometa Wild 2. L'obiettivo primario della missione era collezionare campioni di polvere e composti volatili dalla chioma della cometa. Successivamente al rientro a Terra, i campioni cometari sono stati sottoposti ad analisi morfologica, chimica, mineralogica e spettroscopica.

- <u>Deep Impact</u>: Sonda della NASA progettata per studiare l'interno della cometa 9P/Tempel 1 (le sonde precedenti erano semplicemente missioni di sorvolo con la possibilità di fotografare ed esaminare la superficie dei nuclei delle comete), in particolare gli obiettivi di questa missione erano di verificare la composizione e la struttura interna della cometa (è omogenea? qualche processo fisico potrebbe aver causato una differenziazione tra interno ed esterno? Le comete sono costituite di materiale fortemente coeso e densamente impaccato, o sono conglomerati porosi?). La sonda era dotata dello strumento HRI (High Resolution Imager), un dispositivo fotografico che combina una
camera a luce visibile, uno spettrometro a infrarossi e un modulo fotografico. È ottimizzato per osservare il nucleo della cometa (in Fig23 un'immagine del nucleo di Tempel 1 scattata da HRI).



Fig23. Immagine della cometa Tempel 1 scattata dallo strumento HRI a bordo della sonda Deep Impact. (Image Credit: NASA/JPL-Caltech/UMD)

- <u>Rosetta</u>: Missione spaziale sviluppata dall'ESA il cui obiettivo è stato lo studio della cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko (in Fig24). La missione era formata da due elementi: la sonda vera e propria Rosetta e il lander Philae. La sonda era equipaggiata dello strumento MIRO (Microwave Instrument for Rosetta Orbiter), i cui principali obiettivi scientifici erano descrivere e comprendere la natura dei nuclei cometari e studiare i processi fisici che controllano l'outgassing dal nucleo e lo sviluppo dell'atmosfera. MIRO ha misurato il tasso di produzione delle maggiori specie volatili, quali H₂O, CO, CH₃OH e NH₃, e ha quantificato rapporti isotopici fondamentali, come ¹⁶O/¹⁸O e ¹⁶O/¹⁷O, in una regione di qualche chilometro dalla superficie. Sulla sonda era inoltre presente ROSINA (Rosetta Orbiter Spectrometer for Ion and Neutral Analysis), formata dalla combinazione di un sensore di pressione e due spettrometri di massa, uno dei quali è DFSM (Double Focusing Mass Spectrometer), spettrometro ad alta risoluzione

progettato per risolvere molecole di massa quasi identica e per misurare abbondanze isotopiche. Il lander Philae aveva lo scopo di caratterizzare in situ la composizione elementare, isotopica, molecolare e mineralogica del suolo, attraverso spettrometro di massa presente, assieme a un cromatografo dei gas, nello strumento PTOLEMY.



Fig24. Una regione della superficie della cometa 67P/Churyumov-Gerasimenko, catturata dalla camera OSIRIS a bordo della sonda Rosetta, il 12 dicembre 2015. (Image Credit: ESA/Rosetta/MPS)

- <u>Comet Interceptor</u>: missione dell'ESA che verrà lanciata nel 2028, sarà la prima missione a visitare una cometa veramente incontaminata, oppure un altro oggetto interstellare che si dovesse presentare nelle vicinanze, tipo 'Oumuamua. Viaggerà verso il corpo celeste, ancora sconosciuto, effettuando un sorvolo quando questo si troverà in prossimità dell'orbita terrestre. È dotato di tre sonde che eseguiranno osservazioni simultanee da più punti attorno alla cometa, creando un profilo tridimensionale dell'oggetto "dinamicamente nuovo", contenente materiale non trasformato,

sopravvissuto dagli albori del Sistema solare. *Comet Interceptor* sarà diverso dalle altre missioni perché visiterà una cometa in transito nel Sistema solare interno per la prima volta, proveniente dalla vasta nube di Oort che si pensa circondi le zone più esterne del Sistema solare e quindi contenente materiale che non ha subito molte elaborazioni da quando il Sistema solare si è formato. Le comete incontaminate o dinamicamente nuove sono del tutto inesplorate e costituiscono obiettivi interessanti per l'esplorazione di sonde spaziali a corto raggio, per comprendere meglio la diversità e l'evoluzione delle comete. La missione offrirà quindi una nuova visione dell'evoluzione delle comete mentre migrano verso l'interno dalla periferia del Sistema Solare.

CONCLUSIONE

Si è visto come i rapporti isotopici offrano una chiave per comprendere meglio la complessa dinamica e chimica associate alla formazione ed evoluzione del materiale cometario.

I rapporti D/H e ¹⁴N/¹⁵N nei corpi del Sistema Solare sono di particolare importanza poiché essi variano da oggetto a oggetto. Questa variazione, che sembra correlata alla distanza eliocentrica (ovvero frazionamento sempre maggiore con l'aumentare della distanza dal Sole), presenta in realta' delle disomogeneità in questo andamento: per entrambi i rapporti isotopici è presente un arricchimento di isotopi pesanti (D e 15N) nella Terra e nei corpi minori rispetto ai valori di Giove e della nebulosa protosolare. Per quanto riguarda il rapporto ¹⁴N/¹⁵N misurato per le diverse comete, attualmente non si riesce a distinguere tra i vari gruppi dinamici: essi mostrano un'omogeneità nei valori indipendentemente dall'origine dinamica e dalla distanza eliocentrica a cui sono state osservate le comete. Anche per quanto riguarda il rapporto D/H non è possibile al momento stabilire un andamento lineare tra le comete con la distanza eliocentrica e questo è probabilmente legato all'origine ancora non ben chiara dei due gruppi di comete, a corto e lungo periodo rispettivamente (Jupiter family comets e Oort Cloud comets), o anche a qualche meccanismo di frazionamento ancora non ben conosciuto slegato dalla distanza eliocentrica e dunque dalla temperatura del Sistema Solare all'epoca di formazione delle comete. Questi valori non ci permettono, dunque, attualmente di avere delle conclusioni chiare sull'origine di questi oggetti per cui è necessario un'investigazione molto più ampia di quella attualmente a disposizione.

I rapporti ¹²C/¹³C e ¹⁶O/¹⁸O non mostrano significanti variazioni all'interno degli oggetti del Sistema Solare e per quanto riguarda il rapporto ³²S/³⁴S, per esso si possiedono poche misure, le quali non permettono di constatare un andamento o una variazione nel Sistema Solare.

Negli ultimi quarant'anni, importanti progressi nella nostra conoscenza della composizione delle comete sono arrivati grazie alle missioni spaziali (da Giotto a Rosetta) e grazie alle osservazioni telescopiche con strumenti già disponibili o più recenti. Comete a lungo periodo provenienti dalla Nube di Oort sono meglio conosciute dalle osservazioni da Terra. Dall'altro lato, le comete della famiglia di Giove, con il loro prevedibile ritorno, sono di più facile accesso dalle missioni spaziali. Flyby a bassa velocità e rendezvous sono possibili solo per le comete a corto periodo, a causa delle limitazioni energetiche della tecnologia spaziale corrente.

Resta comunque molto lavoro da fare per comprendere origine ed evoluzione delle comete e le condizioni fisiche dei luoghi in cui esse si formarono.

Per il futuro, sarebbe utile determinare altri valori di rapporti isotopici da più specie molecolari possibili, sia all'interno della stessa cometa che in comete diverse. Specie differenti potrebbero avere diverse sensibilità alle condizioni locali, così si avrebbero nuove informazioni riguardo i processi di formazione delle comete.

BIBLIOGRAFIA

A'Hearn, M. F., *Comets as Building Blocks*, The Annual Review of Astronomy and Astrophysics, **49**, 281 – 299, (2011)

Albertsson, T., Semenov, D., and Henning, Th., *Chemodynamical deuterium fractionationin the early sola nebula: the origin of water on Earth and in asteroids and comets*, The Astrophysical Journal, **784**, 39 (11pp), (2014)

Aléon, J., Engrand, C., Leshin, L. A., and McKeegan, K. D., *Oxygen isotopic composition* of chondritic interplanetary dust particles: A genetic link between carbonaceous chondrites and comets, Geochimica et Cosmochimica Atca, **73**, 4558 – 4575, (2009)

Aléon, J., *Multiple origins of nitrogen isotopic anomalies in meteorites and comets*, The Astrophysical Journal, **722**, 1342 – 1351, (2010)

Bertaux, J.-L., and Lallement, R., *Diffuse interstellar bands carriers and cometary organic material*, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, **469**, 646 – 660, (2017)

Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Lecacheux, A., Frisk, U., Hjalmarson, Å., Olberg, M., Florén, H.-G., Sandqvist, A., and Kwok, S., *Submillimetre observations of comets with Odin: 2001 – 2005*, Planetary and Space Science, **55**, 1058 – 1068, (2007)

Biver, N., Moreno, R., Bockelée-Morvan, D., Sandqvist, A., Colom, P., Crovisier, J., Lis, D. C., Boissier, J., Debout, V., Paubert, G., Milam, S., Hjalmarson, A., Lundin, S., Karlsson, T., Battelino, M., Frisk, U., Murtagh, D., and the Odin team, *Isotopic ratios of H*, *C*, *N*, *O and S in comets C/2012 F6 (Lemmon) and C/2014 Q2 (Lovejoy)*, Astronomy & Astrophysics, **589**, A78 (11pp), (2016)

Bockelée-Morvan, D., Calmonte, U., Charnley, S., Duprat, J., Engrand, C., Gicquel, A., Hässig, M., Jehin, E., Jawakata, H., Marty, B., Milam, S., Morse, A., Rousselot, P., Sheridan, S., and Wirström, E., *Cometary Isotopic Measurements*, Space Sci Rev, **197**, 47 – 83, (2015)

Butterworth, A. L., Aballain, O., Chappellaz, J., and Sephton, M. A., *Combined element* (*H and C*) stable isotope ratios of methane in carbonaceous chondrites, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, **347**, 807–812, (2004)

Charnley, S. B., and Rodgers, S. D., *Interstellar Reservoirs of Cometary Matter*, Space Sci Rev, **138**, 59 – 73, (2008)

Crovisier, J., *Molecular abundances in comets*, Asteroids Comets Meteors 1993 (IAU Symposium 160)

Crovisier, J., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., and Colom, P., *Radio observations of Jupiter-family comets*, Planetary and Space Science, **57**, 1162 – 1164, (2009)

Crovisier, J., Bockelée-Morvan, D., Colom, P., and Biver, N., *Comets at radio wavelengths*, Comptes Rendus Physique, **17**, 985 – 994, (2016)

Cordiner, M. A., Palmer, M. Y., de Val-Borro, M., Charnley, S. B., Paganini, L., Villanueva, G., Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Remijan, A. J., Kuan, Y.-J., Milam, S. N., Crovisier, J., Lis, D. C., and Mumma, M. J., *ALMA Autocorrelation Spectroscopy of Comets: The HCN/H¹³CN Ratio in C/2012 S1 (ISON)*, The Astrophysical Journal Letters, **870**, L26 (6pp), (2019)

Engrand, C., Duprat, J., Dartois, E., Benzerara, K., Leroux, H., Baklouti, D., Bardyn, A., Briois, C., Cottin, H., Fischer, H., Fray, N., Godard, N., Hilchenbach, M., Langevin, Y., Paquette, J., Rynö, J., Schulz, R., Silén, J., Stenzel, O., Thirkell, L., and the COSIMA team, *Variations in cometary dust composition from Giotto to Rosetta, clues to their formation mechanisms*, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, **462**, 323 – 330, (2016)

Füry, E., and Marty, B., *Nitrogen isotope variations in the Solar System*, Nature Geoscience, **8**, 515–522, (2015)

Guzmán, V. V., Öberg, K. I., Huang, J., Loomis, R., and Qi, C., *Nitrogen Fractionation in Protoplanetary Disk from the H¹³CN/HC¹⁵N Ratio*, The Astrophysical Journal, **836**, 30 (15pp), (2017)

Hässig, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Berthelier, J. J., Bieler, A., Calmonte, U., Dhooghe, F., Fiethe, B., Fuselier, S. A., Gasc, S., Gombosi, T. I., Le Roy, L., Luspay-Kuti, A., Mandt, K., Rubin, M., Tzou, C.-J., Wampfler, S. F., and Wurz, P., *Isotopic compositionpf CO₂ in the coma of 67P/Churyumov-Gerasimenko measured with ROSINA/DFMS*, Astronomy & Astrophysics, **605**, A5, (2017)

Hily-Blant, P., Bonal, L., Faure, A., and Quirico, E., *The* ¹⁵*N*-enrichment in dark clouds and Solar System objects, Icarus, **223**, 582 – 590, (2013)

Izidoro, A., de Souza Torres, K., Winter, O. C., and Haghighipour, N., *A compound model for the origin of Earth's water*, The Astrophysical Journal, **767**, 54 (20pp), (2013)

Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemékers, D., Arpigny, C., and Zucconi, J.-M., *Isotopic Ratios in Comets: Status and Perspectives*, Earth Moon Planet, **105**, 167 – 180, (2009)

Lécuyer, C., Royer, A., Fourel, F., Seris, M., Simon, L., and Robert, F., *D/H fractionation during the sublimation of water ice*, Icarus, **285**, 1 – 7, (2017)

Mumma, M. J., and Charnley, S. B., *The Chemical Composition of Comets – Emergin Taxonomies and Natal Heritage*, The Annual Review of Astronomy and Astrophysics, **49**, 471 – 524, (2011)

Paganini, L., Mumma, M. J., Gibb, E. L., and Villanueva, G. L., *Ground-based Detection* of Deuterated Water in Comet C/2014 Q2 (Lovejoy) at IR Wavelenghts, The Astrophysical Journal Letters, **836**, L25 (7pp), (2017)

Rodgers, S. D., and Charnley, S. B., *Nitrogen isotopic fractionation of interstellar nitriles*, The Astrophysical Journal, **689**, 1448 – 1455, (2008)

Rousselot, P., Decock, A., Korsun, P. P., Jehin, E., Kulyk, I., Manfroid, J., and Hutsemékers, D., *High-resolution spectra of comet C/2013 R1 (Lovejoy)*, Astronomy & Astrophysics, **580**, A3, (2015)

Schroeder I, I. R. H. G., Altwegg, K., Balsinger, H., Berthelier, J.-J., De Keyser, J., Fiethe, B., Fuselie, S. A., Gasc, S., Gombosi, T. I., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Wampfler, S. F., and Wurz, P., ¹⁶O/¹⁸O ratio in water in the coma of comets 67P/Churyumov-Gerasimenko measured with the Rosetta/ROSINA double-focusing mass spectrometer, arXiv:1809.03798v2, [astro-ph.EP], (2019)

Schulz, R., Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemékers, D., Arpigny, C., Cochran, A., Zucconi, J.-M., and Stüwe, J. A., *Isotopic abundance in the CN coma of comets: Ten years of measurements*, Planetary and Space Science, **56**, 1713 – 1718, (2008)

Serigano, J., Nixon, C. A., Cordiner, M. A., Irwin, P. G. J., Teanby N. A., Charnley, S. B., and Lindberg, J. E., *Isotopic ratios of carbon and oxygen in Titan's CO using ALMA*, The Astrophysical Journal Letters, **821**, L8 (6pp), (2016)

Shinnaka, Y., Kawakita, H., Kobayashi, H., Nagashima, N., and Boice, D. C., ¹⁴NH₂/¹⁵NH₂ ratio in comet C/2012 S1 (ISON) observed during its outburst in 2013 November, The Astrophysical Journal Letters, **782**, L16 (4pp), (2014)

Shinnaka Y., and Kawakita, H., *Nitrogen isotopic ratios of cometary ammonia from highresolution optical spectroscopic observations of C/2014 Q2 (Lovejoy)*, The Astronomical Journal, **152**, 145 (9pp), (2016)

Shinnaka, Y., Kawakita, H., Jehin, E., Decock, A., Hutsemékers, D., Manfroid, J., and Arai, A., *Nitrogen isotopic ratios of NH*₂ in comets: implication for ¹⁵N-fractionationin

cometary ammonia, Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, **462**, 195 – 209, (2016)

Woods, P. M., *Carbon isotope measurements in the Solar System*, arXiv:0901.4513v5, [astro-ph.SR], (2010)

Wyckoff, S., Kleine, M., Peterson, B. A., Wehinger, P. A., and Ziurys, L. M., *Carbon isotope abundances in comets*, The Astrophysical Journal, **535**, 991 – 999, (2000)

Yang, L., Ciesla, F. J., and Alexdander, C. M. O'D., *The D/H Ratio of water in the solar nebula during its formation and evoluzion*, Icarus, **226**, 256 – 267, (2013)