

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ВОДЫ, ЗАМЕРЗШЕЙ В БУРОВОЙ СКВАЖИНЕ ПОСЛЕ ВСКРЫТИЯ ОЗЕРА ВОСТОК

канд. биол. наук И.А. АЛЕХИНА¹, д-р тех. наук Н.И. ВАСИЛЬЕВ²,
канд. геогр. наук А.А. ЕКАЙКИН¹, канд. геогр. наук В.Я. ЛИПЕНКОВ¹

¹ — ГНЦ РФ Арктический и антарктический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, e-mail: alekhina@aari.ru, ekaykin@aari.ru, lipenkov@aari.ru

² — Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург, e-mail: vasiliev_n@mail.ru

Озеро Восток является крупнейшим подледниковым водоемом в Антарктиде и одним из наиболее экстремальных мест на Земле для обитания живых организмов (Petit et al., 2005; Липенков и др., 2011). Вопросы о возможности существования жизни в озере остаются до сих пор открытыми. Результаты проведенных работ в целом указывают на очень низкую микробную биомассу в озерном (конжеляционном) льду и, вероятно, в самом озере (Bulat et al., 2004; 2009; Christner et al., 2006), а также на исключительную химическую чистоту озерного льда (De Angelis et al., 2004). Именно поэтому основными трудностями при дальнейших исследованиях озера являются, с одной стороны, вносимое загрязнение образцов, по результатам изучения которых будут сделаны выводы о жизни в озере и его геохимическом составе, а с другой стороны — возможное загрязнение самого водоема. С точки зрения экологической безопасности планируемых прямых исследований озера с использованием имеющейся скважины доступа, заполненной буровой (заливочной) жидкостью, необходимо выбрать индикаторы возможного загрязнения (химического и биологического), определить количественные показатели этих индикаторов и установить их допустимые значения.

До сих пор единственным источником экспериментальных данных о химическом, газовом и биологическом составе воды озера Восток являлся ледяной керн глубокой скважины 5Г, пробуренной на российской внутриконтинентальной станции Восток (Липенков и др., 2011). Проникновение в озеро состоялось 5 февраля 2012 г. в сезонный период 57-й РАЭ (Васильев и др., 2012). Разработанная технология первого проникновения в подледниковое озеро Восток предполагала забор озерной воды в буровую скважину (за счет создания отрицательной разности давлений в скважине и в подледниковом озере) с последующим бурением и изучением керна замерзшей в скважине воды (Vasiliev et al., 2007; Verkulich et al., 2002). Повторное керновое бурение скважины с отбором вновь образовавшегося в ней льда состоялось в сезонный период 58-й РАЭ — было получено 34 м керна льда в интервале глубин 3424–3458 м, проведены его первые петроструктурные исследования.

В задачи настоящего исследования входило изучение химического состава поступившей в скважину после вскрытия озера и замерзшей в ней озерной воды, оценка загрязнения отобранных образцов и определение различных химических источников контаминации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Материалом для исследований являлись образцы повторного льда, образовавшегося в скважине 5Г-1Н после вскрытия озера, и отобранные на разных глубинах, а также пробы заливочной (буровой) жидкости и шлама, отобранные из скважины 5Г-2 перед вскрытием озера (табл. 1). Данные гляциологов свидетельствуют, что температура *in situ* горизонтов, где произведен отбор проб, практически одинакова. Так, на протяжении 25 м изменения температуры были в пределах 0,5 градуса (табл. 1).

Петрографические исследования кернa проведены на станции Восток по методике, разработанной в Лаборатории изменений климата и окружающей среды (ЛИКОС) ААНИИ (Липенков и др., 2012). Первичная обработка образцов перед химическими анализами проведена в ЛИКОС согласно протоколам очистки льда с учетом малой биомассы и проблемы контаминации (Патент на изобретение..., 2010).

Комплексные химические анализы проводили в химико-аналитическом центре «Арбитраж» на базе ВНИИ метрологии им. Д.И. Менделеева (Санкт-Петербург, Россия): определение элементного состава — на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой модели HP 4500 ICP-MS (Hewlett Packard, США); анионного состава — на установке капиллярного электрофореза «Капель-105» (Льюэкс, Санкт-Петербург, Россия); определение состава органических составляющих — на газовом хроматографе Agilent с масс-селективным детектором Agilent 5973N (Agilent Technologies, США), определение ароматических углеводородов — на газовом хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола, Россия).

СОСТАВ ЗАЛИВОЧНОЙ ЖИДКОСТИ И ШЛАМА

Отбор проб заливочной жидкости и шлама был проведен в 2011 г. перед проникновением в озеро (табл. 1). Заливочная жидкость, используемая при бурении скважины на станции Восток, является основным источником химического и биологического загрязнения образцов — и ледяных кернов (Alekhina et al., 2007), и озерной воды. Она состоит из смеси авиационного керосина и фреона, используемого в качестве утяжелителя, в соотношении в среднем 5:1. За многие годы бурения скважины 5Г для буровой жидкости использовали разные типы авиакеросинов (ТС-1, JET-A, JP-8 и др.) и гидрохлорфторуглеродов (фреонов 11 и F-141b) (Vasiliev et al., 2007). Средняя плотность этой жидкости неоднородна по глубине скважины и зависит от распределения фреона по глубине. В настоящее время состав буровой жидкости в

Таблица 1

Исследованные образцы заливочной жидкости и конгеляционного льда

Образец	Глубина, м	Скважина	Температура <i>in situ</i> , °С	Дата отбора
Буровая жидкость	3630	5Г-2	-5,29	18.12.2011
Шлам	3720	5Г-2	-3,45	29.12.2011
Керн замерзшей воды	3426	5Г-1Н	-9,46	13.01.2013
Центральный канал кернa	3436	5Г-1Н	-9,26	01.02.2013
Керн замерзшей воды	3450	5Г-1Н	-8,95	16.01.2013

скважине 5Г представляет собой достаточно сложную смесь углеводородов, в которую фреоны приносят хлорфторсодержащие соединения.

Проведенный детальный количественный анализ позволил точно определить химический состав заливочной жидкости и органической части шлама, составляющей 23 % от его общего объема (остальной объем представляет вода). Это алифатические (45 и 44 % для жидкости и шлама соответственно), ароматические (28 и 32 %) и нафтеновые (23 и 20 %) углеводороды. Фреон (1,1-дихлор-1-фторэтан) присутствовал, однако, в меньших количествах, чем ожидалось. Так, в изученных образцах фреон составлял всего 3,2 %, а не 17 %, как это было определено по данным измерения плотности заливочной жидкости. Скорее всего, эта разница концентраций может быть обусловлена испарением фреона при отборе образцов и во время последующих анализов. Органические соединения в образце бурового шлама по составу и количественным соотношениям были достаточно близки к заливочной жидкости за исключением некоторых минорных компонентов.

Из ароматических соединений в составе керосина основную долю представляли бензолы и производные нафталина. Нафтеновые углеводороды были представлены в основном циклопентанами и циклогексанами, алифатические углеводороды — в основном рядом гексан-декан и их производными. Специально проведенный анализ по определению содержания этиленгликоля, который при заклинивании бурового снаряда в 2007 г. был добавлен на забой скважины как антифриз, показал содержание его следовых количеств и в заливочной жидкости, и в шламе — его массовая доля в буровой жидкости составляла менее 0,03 %.

ИССЛЕДОВАНИЯ КЕРНА ЗАМЕРЗШЕЙ ОЗЕРНОЙ ВОДЫ

Образцы нового керна льда, представляющие замерзшую воду озера, которая поступила в скважину после вскрытия озера Восток и находилась в непосредственном контакте с заливочной жидкостью, отобраны при повторном бурении скважины в диапазоне глубин 3426 м – 3450 м, в пределах которого, как предполагалось, степень загрязнения должна была уменьшаться с ростом глубины (табл. 1).

Самый верхний образец в изученном диапазоне с глубины 3426 м представлял собой керн полного диаметра и состоял из ярко выраженного пористого сердечника, образованного, как предполагается, гидратным материалом и пропитанного скважинной жидкостью, и периферийной части, сложенной конжеляционным льдом (см. рис. 1а, б цв. вклейки). Верхняя граница такого непрерывного керна полного диаметра, сложенного вторичным конжеляционным льдом с гидратным сердечником, находилась на отметке 3424 м, а исчезновение сердечника в керне вторичного льда было отмечено примерно на глубине 3427 м. Форма сердечника была близка к цилиндру, ось которого была смещена на 3–3,5 см относительно оси керна в результате отклонения скважины 5Г-1Н от старого ствола 5Г-1.

При плавлении образца с глубины 3426 м получены две отдельные несмешивающиеся фазы — водная и органическая. Водная фаза нами не исследовалась ввиду ее явного загрязнения заливочной жидкостью. Объем органической части составил 15 % от общего объема образца, при этом она была сосредоточена в основном в пористой сердцевине, заполняя ее полости. Твердая основа этой гидратной сердцевины (ее скелет) имела температуру плавления ниже температуры плавления льда, что позволило затем расплавить ее отдельно (рис. 1в цв. вклейки). Известно, что при нормальном атмосферном давлении клатратные гидраты фреона стабильны при температуре ниже 8 °С (Ohmura et al., 1999; Liang et al., 2001).

При плавлении скелета пористого сердечника, который составил лишь 4 % от общего объема образца керна с глубины 3426 м, также были получены две отдельные фазы. Органическая фаза составила 15 % от общего объема этого скелета. Анализ показал, что органическая часть и основного керна, и сердечника была представлена теми же алифатическими, нафтеновыми и ароматическими углеводородами, которые входили в состав керосина залилочной жидкости. В твердой гидратной сердцевине их концентрация была несколько ниже. Некоторые нафтеновые и алифатические углеводороды нормального и изомерного строения при анализе разделить не удалось. Концентрация таких неразделенных компонентов в сердечнике почти в два раза превышала их содержание в основной органической фазе, заполнявшей этот сердечник (300 мг/л и 180 мг/л соответственно). Отметим, что содержание фреона в твердой гидратной сердцевине более чем в 2 раза превышало его содержание в жидкой органической фазе (27 мг/л и 12 мг/л соответственно), что косвенно может свидетельствовать о роли фреона в образовании этого клатратного гидрата (Murshed et al., 2007).

Образец с глубины 3436 м, представляющий середину изучаемого диапазона, еще на станции Восток привлек к себе внимание характерным запахом гуаши. В керне присутствовал открытый узкий центральный канал с сечением 2–3 мм, в котором в условиях залегания, очевидно, находилась незамерзшая жидкость (см. рис. 2 цв. вклейки). Между первичным атмосферным льдом и керном вторичного конжеляционного льда находился гидратный слой толщиной до 5 мм. Для исследований вдоль оси этого керна был вырезан призматический образец водного льда, вмещающий центральный канал, от которого исходил сильный запах (рис. 2б, в, г цвет. вклейки). Образец массой 300 г был расплавлен в стерильном пакете и затем перелит в стерильные пробирки Corning.

Анализ органических компонентов показал полное отличие состава центрального канала от состава периферийных и гидратных частей остальных изученных образцов (3426 м и 3450 м). Анализ выявил в центральном канале наличие лишь фреона и большого количества фенольных соединений — до тридцати различных производных, так называемых конгенов фенола (табл. 3). Из других веществ были определены лишь минорные количества ксилола, этилгексанола и метоксибензола, из

Таблица 2

Массовая концентрация органических веществ в изученных образцах, мг/л

Образцы	Фреон	Керосин			Фенолы
		Ароматические УВ	Алифатические УВ	Нафтеновые УВ	
Буровая жидкость	$32,0 \cdot 10^3$	$27,8 \cdot 10^4$	$45,0 \cdot 10^4$	$23,0 \cdot 10^4$	0
Шлам	$0,8 \cdot 10^3$	$7,4 \cdot 10^4$	$10,1 \cdot 10^4$	$4,6 \cdot 10^4$	0
Керн вторичного льда:					
3426 м, периферия	12,0	108,7	522,9	182,4	0
3426 м, гидратная сердцевина	27,0	95,8	435,7	149,8	0
3436 м, центральный канал	14,45	0,17	0	0	32,39
3450 м, периферия	0	6,9	9,3	0,53	0

Состав органической фазы образца с глубины 3436 м (центральный канал)

Соединение	Средняя массовая концентрация, мг/л
1,1-дихлор-1-фторэтан (фреон)	14,45
Ксилол	0,17
Этилгексанол	0,47
С4-метоксибензол	0,18
<i>Фенольные соединения</i>	
Метилфенолы (крезолы)	1,80
Диметилфенолы (ксиленолы)	8,56
Этилфенолы	1,59
С3-фенолы	10,49
С4-фенолы	8,33
С5-фенолы	0,80
С6-фенолы	0,16
Сумма конгенов фенола	32,39

которых лишь ксилол изначально присутствовал в керосине. Все остальные органические компоненты, составляющие керосин и найденные соответственно в образцах с глубин 3426 м и 3450 м, отсутствовали. В связи с неожиданностью полученных результатов анализ был проведен для трех различных аликвот образца центрального канала. При этом третий анализ был проведен через 4 месяца после первых двух, что исключало возможную систематическую ошибку. Все три анализа показали одинаковые результаты — центральный канал из органических компонентов содержал только соединения фенола и фреон (табл. 2, 3). Сумма конгенов фенола для трех повторностей составляла 29,6; 30,14 и 35,64 мг/л соответственно; среднее содержание фреона было 14,5 мг/л (табл. 3). Органические соединения, представляющие керосин в жидкости, за исключением ксилола, в центральном канале не найдены (табл. 3).

Образец с глубины 3450 м, самый нижний из изученного диапазона, представлял периферийную часть без центрального канала, который остался за пределами нового керна в результате отклонения скважины 5Г-1Н от старого ствола 5Г-1 (рис. 3 цв. вклейки). Перед началом исследований предполагалось, что более глубокие образцы будут представлять более чистую замерзшую озерную воду, поступившую в скважину из озера. Однако уже при отборе образцов было отмечено, что они содержат заметное и достаточно большое количество заливочной жидкости. Проведенный анализ по определению органических компонентов в образце это подтвердил. В составе обработанного образца были найдены компоненты, все из которых присутствовали в керосине исходной заливочной жидкости, — ароматические, алифатические и нафтяные углеводороды. Суммарные данные приведены в табл. 2. Общее содержание органических компонентов для данного образца составляло 16,7 мг/л, что является значительным химическим загрязнением, особенно для таких чистых образцов, как вода озера Восток.

Для двух образцов был проведен анализ элементного состава. Для образца с глубины 3450 м анализ с высокой достоверностью (изучено две пробы, 4 повторно-

сти) показал повышенные концентрации натрия, магния, кремния, фосфора, серы, калия, кальция, железа по сравнению с другими элементами. Уровень концентрации перечисленных элементов в изученной пробе соответствовал уровню концентраций соответствующих элементов в минеральных водах с низким содержанием солей (Petit et al., 2005). Так, содержание натрия в образце 3450 м было 3,0–3,5 мг/л, магния — 1,7 мг/л, калия — 0,14 мг/л, кальция 3,5 мг/л. Аналогичный анализ элементного состава был проведен и для пробы с глубины 3436 м, представленной центральным каналом вторичного керна. В центральном канале были отмечены повышенные концентрации тех же элементов, что и для образца с глубины 3450 м, при этом средний фактор концентрации был в диапазоне 30–50. Концентрирование примесей в районе центрального канала можно предположить и по значениям электропроводности, измеренной для различных частей керна. Так, значения электропроводности для центрального канала превышали значения электропроводности для периферийной части на 3–4 порядка, т.е. более чем в 1000 раз. Самый низкий уровень электропроводности был отмечен во льду, представляющем собой наружную часть вторичного конжеляционного льда. По-видимому, эти низкие значения обусловлены вытеснением химических примесей в центральную часть скважины по мере замерзания воды. Такой же уровень электропроводности был характерен для керна озерного льда с минимальным содержанием растворимых примесей. По мере приближения к центральному каналу электропроводность льда возрастала на 3 порядка с отдельными, еще большими пиками. Максимальные значения электропроводности, полученные для керна скважины 5Г-1Н, были близки значениям, полученным для гидратной части керна. Однако эксперименты показали, что электропроводность керна, покрытого пленкой керосина, на порядок больше электропроводности керна с чистой поверхностью, поэтому нельзя с уверенностью сказать, формируется ли этот сигнал самим материалом гидратного керна или пленкой керосина, которая всегда присутствует на поверхности гидратов.

Петрографические исследования структуры образовавшегося сплошного конжеляционного льда показали его неоднородную, радиально-лучевую структуру с концентрацией газовых и жидких включений вблизи центрального канала (например, образец с глубины 3436 м, рис. 2 цв. вклейки). Процесс замерзания шел в сторону оси скважины — замерзание воды в районе центрального канала, расположенного вблизи оси скважины, происходило в последнюю очередь и сопровождалось захватом газовых и жидких примесей. Отмеченное мелкозернистое строение льда может косвенно подтверждать достаточно высокую скорость его роста.

Для образца с глубины 3450 м, как наиболее чистой пробы повторного льда, измерено содержание анионов, таких как сульфаты, хлориды, нитраты (табл. 4).

Таблица 4

Анионный состав водной фазы образца 3450

Определяемый анион	Массовая концентрация, мг/л
Сульфаты	17,0
Хлориды	9,0
Нитраты	1,0
Нитриты	< 0,2
Фториды	0,43
Фосфаты	< 0,25

Установлено, что их концентрации соответствовали уровню анионов в минеральных водах с низким содержанием солей (Petit et al., 2005). К сожалению, однозначного заключения об элементном и анионном составе воды озера сделать невозможно в связи с загрязнением образца заливочной жидкостью. Нельзя исключить и техногенное загрязнение, внесенное буровым оборудованием (коронкой бурового снаряда, колонковой трубой и грузонесущим кабелем), что уже было показано при изучении состава и происхождения микрочастиц частиц, обнаруженных в скважине после вскрытия озера (Лейченко и др., 2014). Данная проблема требует дополнительного анализа.

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные нами комплексные анализы образцов замерзшей озерной воды, поднятой из скважины, показали, что все пробы содержат в себе включения заливочной жидкости, что не позволяет получить достоверные данные о реальном химическом составе озерной воды. Прямые измерения характеристик озера, необходимые для понимания процессов, происходящих при реакции озерной воды и заливочной жидкости, к сожалению, не были проведены.

В не загрязненных нефтепродуктами водных объектах концентрация естественных углеводов может колебаться в речных и озерных водах от 0,01 до 0,20 мг/л, иногда достигая 1–1,5 мг/л (Руководство..., 1977). При этом по нормативам предельно допустимая концентрация нефтепродуктов в водоемах общесанитарного пользования равна 0,3 мг/л, а в рыбохозяйственных водоемах — 0,05 мг/л (Сборник..., 1991). Минимальная концентрация углеводов в исследованных нами образцах свежезамерзшей воды (16,7 мг/л) превышает указанные допустимые значения во много раз.

Все измерения состава кернов конжеляционного озерного льда свидетельствуют о том, что этот лед сам по себе является наиболее чистым из всех известных природных материалов (De Angelis et al., 2004; Legrand et al., 2013). По независимым измерениям, проведенным в разных лабораториях, концентрация химических примесей в двух образцах конжеляционного льда с глубин 3747 и 3756 м оказалась на беспрецедентно низком уровне (2013; M. Legrand, личное сообщение). Чрезвычайно низкий уровень ионных концентраций может быть объяснен установленным механизмом образования льда, заключающимся в крайне медленном равновесном замерзании озерной воды, при котором формирующийся лед отталкивает от себя все минеральные, газовые и химические примеси. Сравнение ионного состава озерного и вторичного конжеляционного льда, который сформировался в скважине при поступлении воды из озера после проникновения, показывает повышенные на 2–3 порядка концентрации примесей во вторичном льду. Точно определить вклад загрязнения, внесенного заливочной жидкостью, к сожалению, мы не можем, так как пока неизвестен разделительный коэффициент при том исключительно медленном равновесном замерзании воды, которое в естественных условиях озера Восток приводит к отталкиванию содержащихся в воде примесей формирующемся льдом.

Основной причиной, приведшей к загрязнению глубоких образцов вторичного конжеляционного льда, мы считаем подъем заливочной жидкости из старого ствола 5Г-1, где она находилась в момент проникновения и не была сразу замещена поднимавшейся озерной водой. Очевидно, что впоследствии эта заливочная жидкость была вытеснена в верхнюю часть скважины более тяжелой озерной водой. Чистый водный лед без примеси керосина можно было бы обнаружить глубже 3600 м, где скважина 5Г-2, вскрывшая озеро, уже не связана с аварийным участком скважины 5Г-1 (глубина 3600–3666 м), в котором в момент вскрытия находилась заливочная



Рис. 4. Схема глубокой скважины 5Г, пробуренной на станции Восток. Отмечены точки отклонения и образования новых стволов скважины 5Г-1, 5Г-2, 5Г-3.

жидкость (рис. 4). Однако во время повторного бурения не удалось избежать отклонения ствола скважины и затем образования новой скважины 5Г-3. Это в конечном счете и не дало возможности получить чистые образцы озерной воды, замерзшей в скважине 5Г-2 в результате первого проникновения в озеро Восток.

При изучении центрального канала в керне замерзшей озерной воды (образец с глубины 3436 м) установлены существенные изменения в составе заливочной жидкости. Эти изменения заключались в замещении органических соединений производными одноатомного фенола. Напомним, что фенол — это органическое соединение ароматического ряда, в молекулах которого гидроксильная группа связана с атомами углерода ароматического кольца.

Известны промышленные способы получения фенола при окислении кумола воздухом, ведутся пилотные испытания установок получения фенола прямым окислением бензола закисью азота. Однако данные реакции требуют особых условий — например, повышенной температуры, наличия катализаторов и т.д. Как образовались соединения фенола в керне озерной воды при столь низкой температуре, пока сказать невозможно. Мы предполагаем, что данные вещества могли образоваться при взаимодействии компонентов заливочной жидкости и газов, содержащихся в озерной воде, в частности кислорода, содержание которого в озере повышено (Липенков и др., 2011). Однако механизм реакции пока нам не ясен. В данный момент рассматриваются варианты возможной химической реакции между компонентами заливочной жидкости и озерной воды, а точнее — растворенными в ней газами.

Отметим, что фенол является ядовитым веществом. Его вредными влияниями для человека могут быть нарушения функций нервной системы, раздражение слизистых оболочек глаз и дыхательных путей, негативные реакции кожи, онкологические заболевания (Бартон, Оллис, 1983). Также известны бактерицидные свойства фенола (другое название — карболовая кислота), что при биологических исследованиях может помешать определению и выделению микроорганизмов из соответствующих образцов.

В настоящее время научным антарктическим сообществом принято, что проникновение в подледниковые водоемы не может произойти абсолютно чисто и стерильно, без внесения каких-либо соединений или микроорганизмов (Алехина и др., 2012; Code of conduct..., 2011). Однако задачей всех проектов, направленных на изучение подледниковой среды, является сведение привнесенного извне загрязнения к минимальному, т.е. наименьшее воздействие на окружающую среду при использовании контактных методов зондирования или отбора проб для сохранения первозданности этих уникальных местообитаний. В то же время эти условия необходимо соблюдать и при отборе проб для исследований, чтобы избежать ошибочных заключений при

их анализе. Исследования керна замерзшей озерной воды улучшили наше понимание физических, химических и биологических процессов в озере, однако недостаток и неоднозначность полученных данных не позволяют сделать определенные заключения о свойствах озера Восток. Прямые измерения и отбор чистых образцов жидкой воды озера позволят приблизиться к пониманию реальных условий, существующих в этом уникальном подледниковом антарктическом водоеме.

Работа выполнена в рамках Проекта 2 подпрограммы «Антарктика» ФЦП «Мировой океан» при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-05-00851а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алехина И.А., Васильев Н.И., Липенков В.Я.* Проблемы защиты окружающей среды и экологического мониторинга в проектах изучения подледниковых озер Антарктиды // *Лед и снег*. 2012. № 4. С. 104–114.
- Бартон Д., Оллис У.Д.* Общая органическая химия. Т. 2. Кислородсодержащие соединения: Пер. с англ. / Под ред. Н.К. Кочеткова. М.: Химия, 1983. 856 с.
- Васильев Н.И., В.Я. Липенков, А.Н. Дмитриев, А.В. Подоляк, В.М. Зубков.* Результаты и особенности бурения скважины 5Г и первого вскрытия озера Восток // *Лед и снег*. 2012. № 4. С. 12–20.
- Лейченко Г.Л., Липенков В.Я., Антонов А.В., Булат С.А., Шарлот Ф., Алехина И.А., Екайкин А.А., Беляцкий Б.В.* Природа микрочастиц, обнаруженных в скважине после вскрытия озера Восток // *Проблемы Арктики и Антарктики*. 2014. № 1 (99). С. 114–122.
- Липенков В.Я., Лукин В.В., Булат С.А., Васильев Н.И., Екайкин А.А., Лейченко Г.Л., Масолов В.Н., Попов С.В., Саватюгин Л.М., Саламатин А.Н., Шибяев Ю.А.* Итоги исследования подледникового озера Восток в период МПГ // *Вклад России в Международный полярный год 2007/08. Полярная криосфера и воды суши*. М.: Paulsen, 2011. С. 17–47.
- Липенков В.Я., Полякова Е.В., Екайкин А.А.* Закономерности формирования конгеляционного льда над подледниковым озером Восток // *Лед и снег*. 2012. № 4. С. 65–77.
- Патент на изобретение № 2382360 (RU), Бюллетень изобретений № 5 (20.02.2010). Способ деконтаминации образцов водного льда для биологических исследований / Булат С.А., Алехина И.А. (РФ). 4 с.
- Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
- Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. М.: Центр экологических проблем. 1991. 320 с.
- Alekhina I.A., Marie D., Petit J.-R., Lukin V.V., Zubkov V.M., Bulat S.A.* Molecular analysis of bacterial diversity in kerosene-based drilling fluid from the deep ice borehole at Vostok, East Antarctica // *FEMS Microbiology Ecology*. 2007. Vol. 59. P. 289–299.
- Bulat S.A., Alekhina I.A., Blot M., Petit J.R., de Angelis M., Wagenbach D., Lipenkov V.Y., Vasilyeva L.P., Wloch D.M., Raynaud D., Lukin V.V.* DNA signature of thermophilic bacteria from the aged accretion ice of Lake Vostok, Antarctica: Implications for searching for life in extreme icy environments // *Intern. Journ. of Astrobiology*. 2004. Vol. 3. P. 1–12.
- Bulat S.A., Alekhina I.A., Lipenkov V.Y., Lukin V.V., Marie D., Petit J.R.* Cell concentrations of microorganisms in glacial and lake ice of the Vostok ice core, East Antarctica // *Microbiology*. 2009. Vol. 78. P. 808–810.
- Christner B.C., Royston-Bishop G., Foreman C.M., Arnold B.R., Tranter M., Welch K.A., Lyons W.B., Tsapin A.I., Priscu J.C.* Limnological conditions in Subglacial Lake Vostok, Antarctica // *Limnology and Oceanography*. 2006. Vol. 51. P. 2485–2501.

Code of conduct for the exploration and research of subglacial aquatic environments // ATCM IP 33. 34 Antarctic Treaty Consultative Meeting, Buenos Aires, 20 June – 1 July 2011.

De Angelis M., Petit J.R., Savarino J., Souchez R., Thiemens M.H. Contributions of an ancient evaporitic-type reservoir to subglacial Lake Vostok chemistry // *Earth and Planetary Science Letters*. 2004. Vol. 222. P. 751–765.

Legrand, M., Preunkert, S., Jourdain, B., Guilhermet, J., Faïn, X., Alekhina, I., and Petit, J. R. Water-soluble organic carbon in snow and ice deposited at Alpine, Greenland, and Antarctic sites: a critical review of available data and their atmospheric relevance // *Clim. Past*. 2013. Vol. 9. P. 2195–2211.

Liang D.Q., Guo K.H., Fan S.S. Hydrate equilibrium data of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a), 1,1-dichloro-1-fluoroethane (HCFC-141b) and 1,1-difluoroethane (HFC-152a) // *Fluid Phase Equilib.* 2001. Vol. 187. P. 61–70.

Murshed M.M., Faria S.H., Kuhs W.F., Kipfstuhl S., Wilhelms F. The role of hydrochlorofluorocarbon densifiers in the formation of clathrate hydrates in deep boreholes and subglacial environments // *Annals of Glaciology*. 2007. Vol. 47. P. 109–114.

Ohmura R., Shigetomi T., Mori Y.H. Formation, growth and dissociation of clathrate hydrate crystals in liquid water in contact with a hydrophobic hydrate-forming liquid // *J. Cryst. Growth*. 1999. Vol. 196. P. 164–173.

Petit J.R., Alekhina I., Bulat S. Lake Vostok, Antarctica: Exploring a Subglacial Lake and Searching for Life in an Extreme Environment // *Lectures in Astrobiology*, Vol. I. Series: Advances in Astrobiology and Biogeophysics (Gargaud, M., Barbier, B., Martin, H., Reisse, J. eds). Springer, 2005. P. 227–288.

Vasiliev N.I., Talalay P.G., Bobin N.E., Chistyakov V.K., Zubkov V.M., Krasilev A.V., Dmitriev A.N., Yankilevich S.V., Lipenkov V.Ya. Deep drilling at Vostok station, Antarctica: history and last events // *Annals of Glaciology*. 2007. Vol. 47. P. 10–23.

Verkulich S.R., Kudryashov B.B., Barkov N.I., Vasiliev N.I., Vostretsov R.N., Dmitriev A.N., Zubkov V.M., Krasilev A.V., Talalay P.G., Lipenkov V.Ya., Savatyugin L.M., Kuz'mina I.N. Proposal for penetration and exploration of sub-glacial Lake Vostok, Antarctica // *Mem. Natl. Inst. Polar Research*. 2002. Vol. 56. P. 245–252.

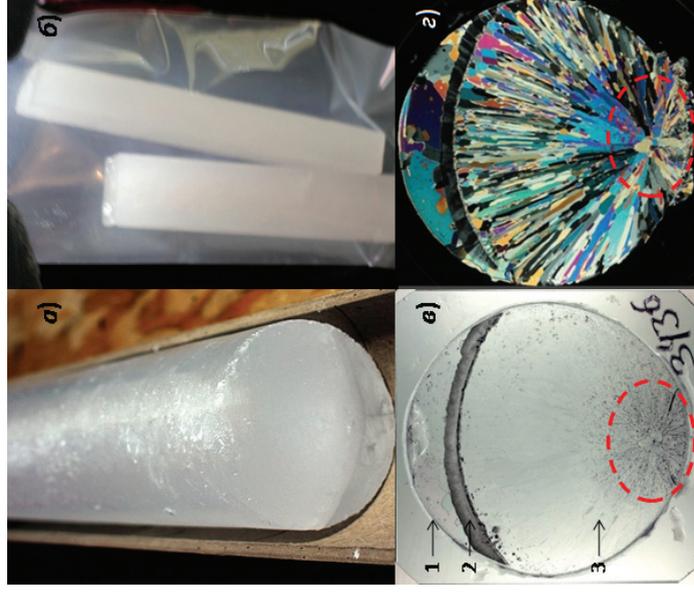


Рис. 2. Образец с глубины 3436 м с центральным каналом. *а* — общий вид керна; *б* — призматические образцы центрального канала, вырезанные для анализа; *в* — поперечный срез керна в естественном свете (1 — атмосферный лед; 2 — гидратный слой; 3 — вулканический озерный лед); *г* — поперечный срез керна в поляризованном свете. Красной линией отмечена область центрального канала, взятая на анализ.

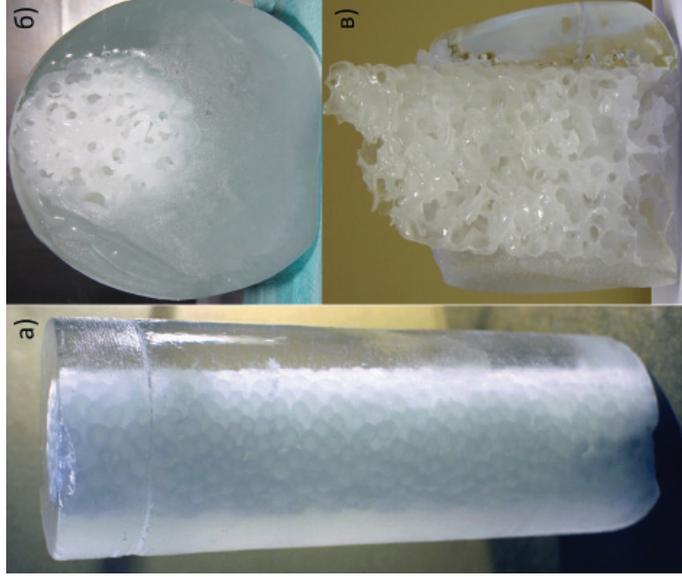


Рис. 1. Образец с гидратной сердцевинной с глубины 3426 м.

а — общий вид керна с гидратной сердцевинной; *б* — обработанный образец перед плавлением; *в* — гидратная сердцевина керна (скелет), оставшаяся после плавления периферийной части.

К статье И.А. Алехиной и др.

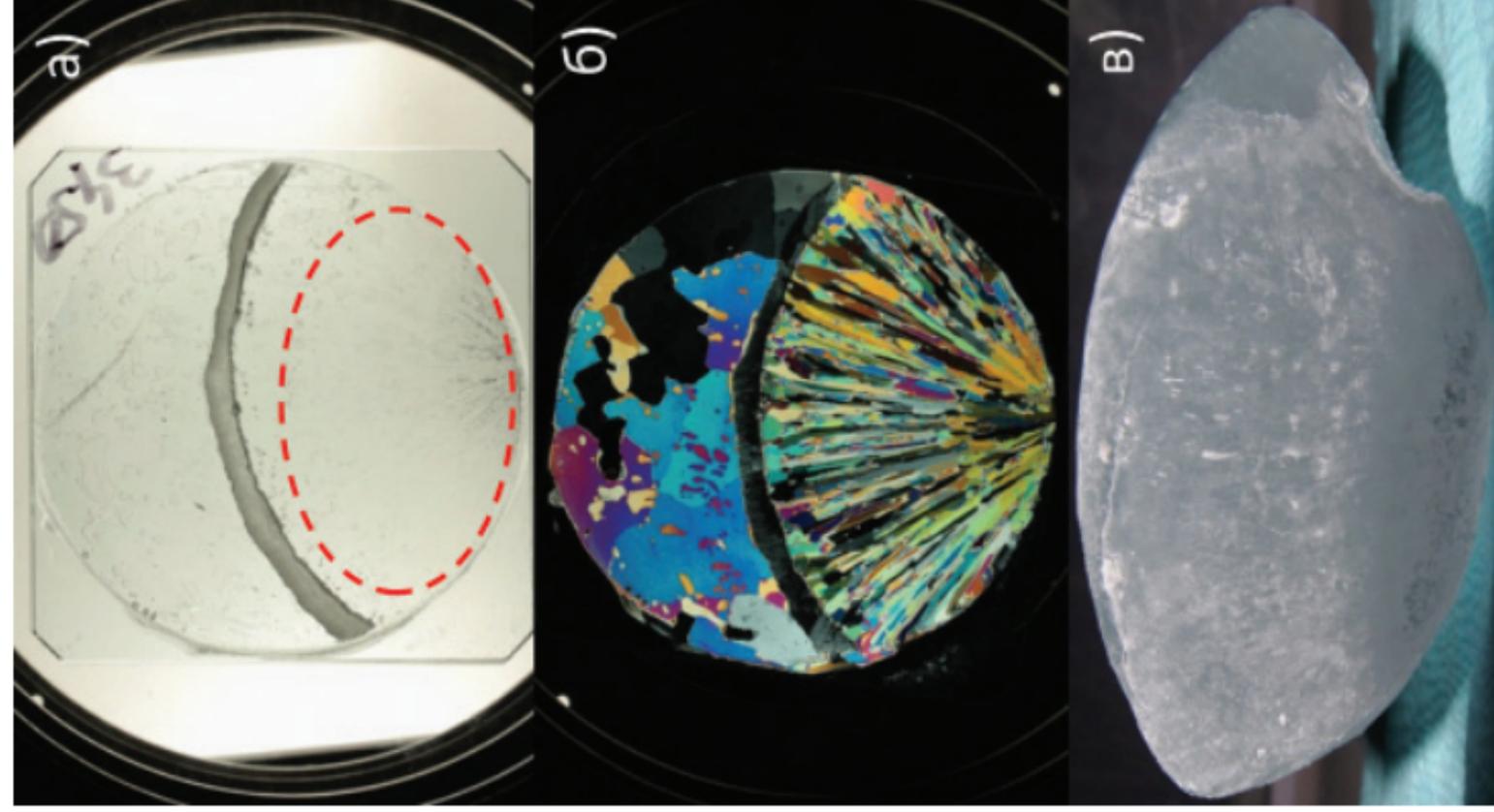


Рис. 3. Образец с глубины 3450 м.

a — поперечный срез керна в естественном свете; *б* — поперечный срез керна в поляризованном свете; *в* — обработанный образец перед плавлением. Красной линией отмечена область, взятая на анализ.